

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

Juliana Aparecida Galhardi

**GEOQUÍMICA DE RADIONUCLÍDEOS NATURAIS E BIOMONITORAMENTO
EM ÁREA DE MINERAÇÃO DE CARVÃO NO SUL DO BRASIL**

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Rio Claro - SP

2016

Juliana Aparecida Galhardi

**GEOQUÍMICA DE RADIONUCLÍDEOS NATURAIS E BIOMONITORAMENTO
EM ÁREA DE MINERAÇÃO DE CARVÃO NO SUL DO BRASIL**

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Prof^a. Dr^a. Dejanira de Franceschi de Angelis (IB – UNESP, Rio Claro)

Prof^a. Dr^a. Veridiana Teixeira de Souza Martins (IGc-USP)

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva (IG - UNICAMP)

Prof^a. Dr^a. Vania Silvia Rosolen (DPM – UNESP)

Rio Claro - SP

2016

551.9 Galhardi, Juliana Aparecida
G155g Geoquímica de radionuclídeos naturais e
biomonitoramento em área de mineração de carvão no sul do
Brasil / Juliana Aparecida Galhardi. - Rio Claro, 2016
190 f. : il., figs., gráfs., tabs., quadros, mapas

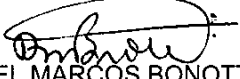
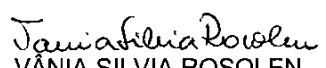
Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Daniel Marcos Bonotto

1. Geoquímica. 2. Monitoramento ambiental. 3.
Radioatividade natural. 3. Água subterrânea. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE JULIANA APARECIDA GALHARDI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS E MEIO AMBIENTE, DO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS.

Aos 06 dias do mês de abril do ano de 2016, às 14:00 horas, no(a) Prédio da Pós-Graduação em Geociências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. DANIEL MARCOS BONOTTO - Orientador(a) do(a) IGCE / UNESP/Rio Claro (SP), Prof. Dr. WANILSON LUIZ SILVA do(a) IG / UNICAMP/Campinas (SP), Profa. Dra. VERIDIANA TEIXEIRA DE SOUZA MARTINS do(a) IG / USP/São Paulo (SP), Profa. Dra. DEJANIRA DE FRANCESCHI DE ANGELIS do(a) IB / UNESP/Rio Claro (SP), Profa. Dra. VÂNIA SILVIA ROSOLEN do(a) IGCE / UNESP/Rio Claro (SP), sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de JULIANA APARECIDA GALHARDI, intitulada **Geoquímica de Radionuclídeos Naturais e Biomonitoramento para Avaliação da Contaminação Ambiental associada à Mineração de Carvão no Sul do Brasil**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. DANIEL MARCOS BONOTTO
Prof. Dr. WANILSON LUIZ SILVA
Profa. Dra. VERIDIANA TEIXEIRA DE SOUZA MARTINS
Profa. Dra. DEJANIRA DE FRANCESCHI DE ANGELIS
Profa. Dra. VÂNIA SILVIA ROSOLEN

A todos aqueles que lutam para que o conhecimento científico seja plenamente utilizado para o crescimento social de forma igualitária, justa e em consonância com a Natureza.

A todas as mulheres que resistem diariamente para que haja igualdade social e de gênero nas Universidades e na sociedade.

Em especial,
Ao **Jair** e **Jacira**.

"Os ciclos de vários elementos químicos são controlados por processos redox [...]. A vida é um processo redox e a maioria das reações de interesse é controlada por atividade biológica. Esta observação apresenta implicações profundas. Se os processos redox estivessem todos em equilíbrio [...], a vida teria poucas chances de ter sido estabelecida. É principalmente devido à velocidade das reações de oxidação e redução serem baixas, muito baixas ou mesmo cineticamente impedidas que a vida teve uma chance."

Jean-François Gaillard – *Nota de aula*

"Havia uma vez uma cidade no coração da América onde toda vida parecia viver em harmonia com seu ambiente [...]. Então uma estranha influência maligna se arrastou sobre a área e tudo começou a mudar. Algum encanto maligno havia se estabelecido na comunidade: misteriosas enfermidades eliminaram os bandos de galinhas; o gado e as ovelhas adoeceram e morreram. Por todo lugar havia uma sombra de morte. Os fazendeiros falavam de muita doença entre seus familiares. [...] Havia uma estranha calma. Os pássaros, por exemplo – para onde tinham ido? Era uma primavera sem vozes. [...] Nenhuma feitiçaria, nenhuma ação inimiga havia silenciado o renascimento de nova vida no mundo afetado. As próprias pessoas haviam feito isso".

Rachel Carson – *Primavera Silenciosa*, 1962.

“Por que era que eu estava procedendo à-toa-assim? Senhor, sei? O senhor vai pondo seu perceber. A gente vive repetido, o repetido, e, escorregável, num mim minuto, já está empurrado noutro galho. Acertasse eu com o que depois sabendo fiquei, para de lá de tantos assombros...Um está sempre no escuro, só no último derradeiro é que clareiam a sala. Digo: o real não está na saída nem na chagada: ele se dispões para a gente é no meio da travessia.”

João Guimarães Rosa - *Grande Sertão: Veredas*, 1956

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e Capes, pelo auxílio financeiro e bolsa concedidos durante a pesquisa.

Ao professor Daniel Bonotto, pelos os ensinamentos e oportunidades de aprendizado durante os anos de orientação que não se findaram na descoberta científica e permeou os saberes e qualidades humanas.

Ao professor Rafael Garcia-Tenorio, pela oportunidade em trabalhar com seu grupo na Universidad de Sevilla, pela hospitalidade e pelos aprendizados de valias imensuráveis.

À Inmaculada D. Francés, José, David, Juan Montero e Daniel do grupo Física Nuclear Aplicada da Universidad de Sevilla, pela amizade e ensinamentos.

À companhia Carbonífera do Cambuí, pela oportunidade em realizar a investigação científica em sua unidade e, em especial, ao José Machado, Adriani Camargo, Pedro Pinho e Anderson Kaio, pelo auxílio durante todas as atividades de campo.

À Mineropar, pelo fornecimento dos relatórios geológicos sobre a área de estudo.

Ao Instituto Meteorológico Nacional, pelo fornecimento dos dados sobre direção e velocidade do vento na região em estudo.

Ao Águas Paraná, em especial ao Edson Sakae Nagashima, pela colaboração e fornecimento dos dados de pluviosidade da área de estudo.

Ao Dr. Denilson F. Peralta, pesquisador do Instituto de Botânica de São Paulo, pela identificação das espécies de briófitas.

À Dr^a. Rosângela Simão-Bianchini, pesquisadora do Instituto de Botânica de São Paulo, pela identificação da espécie de pteridófito.

Ao Dr. Marcelo P. Marcelli, pesquisador do Instituto de Botânica de São Paulo, pela identificação das amostras de líquens e instruções para amostragem.

À Prof^a. Dr^a. Dejanira de Franceschi de Angelis, pela contribuição e auxílio com as análises de DBO nas amostras de água e efluente.

Ao Adilson Fontanetti, pelas análises de sódio nas amostras de água e efluente no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Petrologia e Metalogenia.

À Prof^a. Dr^a. Rosemarie Rohn Davis e ao Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva, pelas contribuições oferecidas durante o exame de qualificação desta tese.

Ao Fábio Thomazini, pela colaboração com as atividades laboratoriais no LABIDRO e pelo apoio durante a pesquisa.

À Rosângela Vacello, pela atenção, carinho e colaboração com as tarefas acadêmicas.

À Maria, pelo carinho e pelo zelo ao nosso ambiente de trabalho.

Aos colegas de pós-graduação e de laboratório que alegraram o ambiente de estudo e compartilharam conhecimento.

Ao João G. Motta, geólogo e amigo, pelos auxílios em campo, pelo carinho e por compartilhar expectativas, anseios e frustrações em nosso breve tempo na Terra.

À minha família e àqueles que me incentivaram aos estudos desde pequena e que ensinaram valores preciosos, em especial à Iolanda Toshico Nishicawa (*in memoriam*).

Aos meus pais, Jair Francisco Galhardi e Jacira Teruco Okamoto Galhardi, e ao meu irmão, Jorge Francisco Galhardi, pelo que há de mais essencial.

A todos os trabalhadores e trabalhadoras, em especial os da educação, que permitem que todos os dias as Universidades e as escolas sejam mantidas, com muito zelo e atenção. Sem eles, sem dúvida, o ensino, a pesquisa e o desenvolvimento social e científico não seriam possíveis!

RESUMO

O carvão mineral representa a maior fonte de combustível não renovável no Brasil para geração de energia elétrica. Em Figueira, Paraná, o carvão extraído pela Companhia Carbonífera do Cambuí abastece a termelétrica do município e faz parte da maior reserva ainda em exploração no estado, tendo sido lá registrada a ocorrência anômala de urânio. Para a avaliação de impactos radiológicos associados às atividades de extração, beneficiamento e queima do carvão mineral na área, foi realizada uma avaliação da composição das águas e solos amostrados na área em termos químicos e radiométricos, além do uso de organismos como biomonitores para a verificação dos níveis de contaminação atmosférica e dos solos. Por meio das análises, realizadas no Laboratório de Isótopos e Hidroquímica - Unesp, Rio Claro, Brasil, e no Laboratório de Física Nuclear Aplicada - Universidade de Sevilha, Sevilha, Espanha, foi observado que efluentes ácidos são originados a partir da oxidação de minerais de sulfeto e resultam em um acréscimo da taxa de solubilização de radionuclídeos nas águas subterrâneas e superficiais da região. À jusante da área da mineração, o pH nas águas dos rios foi mais ácido e o teor de algumas espécies químicas mais elevado, o que pode ser devido à descarga de efluentes ácidos provenientes da mineração. O mesmo comportamento foi verificado para os solos. Nas águas subterrâneas, as concentrações de atividade dos radionuclídeos foram notavelmente mais elevadas nas áreas de processamento do carvão, de disposição dos rejeitos e à jusante da planta da mina. Por meio do biomonitoramento, a eficácia de algumas espécies de líquens e musgos como bioindicadores da qualidade do ar em áreas afetadas por mina de carvão e termelétrica foi testada e comprovada, sendo que o ^{210}Po foi o radionuclídeo que apresentou as maiores concentrações de atividade nas espécies investigadas. Por meio das razões $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ foi possível verificar a infiltração de efluentes ácidos nas águas subterrâneas, assim como uma contribuição das cinzas lançadas pela termelétrica para o conteúdo dos radionuclídeos nos solos, sedimentos e também para os líquens, musgos, soja e trigo. O transporte dos radionuclídeos reflete a importância do monitoramento da concentração de suas atividades nas águas naturais, solos e na biota, devido aos riscos que a radioatividade pode representar para a saúde humana.

Palavras-chave: Radioatividade Natural, Carvão Mineral, Biomonitoramento, Água subterrânea.

ABSTRACT

Coal represents the largest source of non-renewable fuels in Brazil for electric power generation. In the city of Figueira, Paraná State, the coal extracted by Cambuí Company supplies the thermal power plant in the city and is part of the largest reserve that is nowadays being exploited in the area, where it was registered anomalous occurrence of uranium. For the evaluation of radiological impacts associated with the extraction, processing and burning of coal in the area, it was carried out an investigation of the water and soil chemical and radiological composition and some organisms were evaluated as biomonitors for the investigation of the air and soil pollution. Through the analysis, carried out in the Laboratório de Isótopos e Hidroquímica - Unesp, Rio Claro, Brazil, and Laboratorio de Física Nuclear Aplicada - Universidad de Sevilla, Spain, it was observed that acid effluents are generated from the oxidation of sulfide minerals and can result in an increase in the solubilization rate of radionuclides, enhancing the possibility of groundwater and soil contamination at levels of difficult treatment and recovery. Downstream of the mining area, the pH in the rivers waters was more acidic and the content of some chemical species was higher, probably due to the discharge of acid effluent from the mine. The same behavior was observed for the soils. In groundwater, the radionuclides activity concentrations were significantly higher in the areas of the coal industrial processing and in the tailings pile and downstream of the mine. Through the biomonitoring, the efficiency of some species of lichens and mosses as bioindicators of the air quality in areas affected by coal mine and thermal power plant has been tested and proven. ^{210}Po was the radionuclide that showed the highest activity concentration in the investigated species. Through the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ rates it was observed the infiltration of acidic effluents into the groundwater, as well as a contribution of the fly ashes from the thermal plant for the radionuclides content in soils, sediments and also in lichens, mosses, soybeans and wheat. The radionuclides transport reflects the importance of monitoring the concentration of its activities in natural waters, soil and also in the biota due to the risks that radioactivity can represents to human health.

Keywords: Natural Radioactivity, Coal, Biomonitoring, Groundwater.

ÍNDICE

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÍNDICE.....	iii
Lista de figuras.....	v
Lista de tabelas.	viii
Lista de quadros.....	ix
Lista de siglas.....	x
 1. INTRODUÇÃO.....	 1
1.1 Objetivos.....	4
 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	 5
2.1 Radioatividade natural e as séries de decaimento radioativo.....	5
2.2 Distribuição e geoquímica do urânio, tório, rádio e radônio na natureza.....	7
2.2.1 Urânio e tório.....	8
2.2.2 Desequilíbrio radioativo e razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	11
2.2.3 Rádio.....	12
2.2.4 Radônio.....	14
2.3 Carvão mineral.....	18
2.3.1 Impactos ambientais associados à extração de carvão mineral.....	20
2.3.2 Drenagem ácida de mina.....	22
2.3.3 Radioatividade associada ao carvão mineral	27
2.3.4 Fatores que controlam a absorção de urânio pelo carvão mineral.....	28
2.3.4.1 Matéria orgânica.....	28
2.3.4.2 pH e Eh.....	29
2.3.4.3 Formação de complexos, adsorção e troca iônica.....	31
2.3.4.4 Ação de microrganismos.....	33
2.4 Biomonitoramento.....	34
2.4.1 Líquens como indicadores da contaminação da atmosfera por radionuclídeos.....	35
2.4.2 Acumulação de radionuclídeos por plantas e fator de transferência.....	36
 3. ASPECTOS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO.....	 38
3. 1 Localização e aspectos sociais e econômicos	38
3.2 Geologia regional.....	40
3.2.1 Grupo Itararé.....	41
3.2.2 Subgrupo Guatá.....	42
3.2.2.1 Formação Rio Bonito.....	42
3.2.2.2 Formação Palermo.....	43
3.2.3 Grupo Passa Dois.....	43
3.2.3.1 Formação Irati.....	43
3.2.3.2 Formação Serra Alta.....	44
3.2.3.3 Formação Teresina.....	44
3.2.4 Formação Serra Geral.....	44
3.3 Ocorrência de carvão e urânio na Formação Rio Bonito.....	45
3.3.1 Depósito de Urânio em Figueira.....	46
3.3.2 A mina de carvão em Figueira.....	47
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	52

4.1 Coleta, pré-tratamento e análise das amostras de água, solo e sedimento.....	53
4.2 Caracterização química das águas e efluentes.....	57
4.2.1 Determinação dos parâmetros químicos e físico-químicos.....	57
4.2.2 Determinação de ^{222}Rn e ^{226}Ra nas águas e efluente.....	58
4.2.3 Determinação do ^{238}U nas águas e efluentes.....	60
4.2.3.1 Coprecipitação.....	60
4.2.3.2 Extração de Fe^{3+}	61
4.2.3.3 Troca iônica.....	61
4.2.3.4 Eletrodeposição.....	61
4.3 Caracterização química e física das amostras de solo e rejeito.....	63
4.3.1 Análises químicas e físico-químicas.....	63
4.3.1.1 Determinação do pH.....	63
4.3.1.2 Determinação da condutividade elétrica.....	63
4.3.1.3 Determinação do Eh.....	63
4.3.1.4 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC).....	63
4.3.1.5 Determinação de matéria orgânica.....	64
4.3.1.6 Análise granulométrica.....	65
4.3.1.7 Difração de Raios X.....	65
4.3.2 Determinação de U, Th e K nos solos, rejeitos, cinzas e carvões.....	65
4.4 Coleta, preparo e análise das amostras de material biológico.....	66
4.4.1 Coleta e pré tratamento das amostras.....	66
4.4.2 Espectrometria alfa e extração por resina UTEVA.....	71
4.4.2.1 Separação radioquímica do U, Th e Po.....	71
4.4.2.2 Eletrodeposição e contagem das amostras.....	73
4.5 Tratamento estatístico dos dados	74
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
5.1 Monitoramento das águas e efluentes.....	75
5.1.1 Qualidade das águas fluviais e efluentes	79
5.1.2 Influência da DAM sobre a qualidade das águas subterrâneas.....	80
5.1.3 Efeitos da DAM sobre os efluentes e águas superficiais.....	92
5.1.4 Relações químicas e indicadores da DAM.....	93
5.1.5 Parâmetros radioquímicos das águas.....	99
5.1.6 Distribuição dos radionuclídeos nas águas subterrâneas.....	104
5.1.7 Desequilíbrio radioativo nas águas.....	109
5.2 Monitoramento das amostras de solo, rejeito e sedimento.....	114
5.2.1 Relações químicas entre as águas fluviais e sedimentos.....	126
5.2.2 Distribuição de parâmetros radiométricos para os solos, sedimentos e rejeitos.....	128
5.3 Biomonitoramento.....	137
5.3.1 Biomonitores para a qualidade do ar.....	137
5.3.2 Biomonitores para a qualidade do solo.....	149
6. CONCLUSÕES.....	153
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	156
Anexo 1.....	170
Anexo 2.....	172

Lista de figuras

Figura 1 - Série de decaimento radioativo do ^{238}U	6
Figura 2 - Série de decaimento radioativo do ^{232}Th	6
Figura 3 - Série de decaimento radioativo do ^{235}U	6
Figura 4 - Variação do coeficiente de solubilidade do radônio com a temperatura (Cw: concentração na água; Ca: concentração no ar).....	14
Figura 5 - Emissão de radônio a partir de grãos minerais de um volume de rocha.....	16
Figura 6 - Localização do município de Figueira nos territórios brasileiro e paranaense.....	38
Figura 7 - Gráfico de precipitação mensal de 2.005 à 2.014 em Figueira (PR)	39
Figura 8 - Mapa geológico da região de Figueira (PR).....	40
Figura 9 - Afloramento de nível de carvão no município de Figueira (PR).....	48
Figura 10 - Amostragem de efluente ácido gerado nos depósitos de rejeito (A), sistema de coleta e drenagem dos efluentes nos depósitos (B), adição de carbonato de cálcio (CaCO_3) aos rejeitos para controlar a acidez do efluente gerado (C) e lagoa de decantação dos efluentes drenados a partir dos depósitos na mina de carvão em Figueira (PR)	49
Figura 11 - Amostragem do efluente gerado nas pilhas de rejeito (A), solução ácida gerada por meio da acumulação de água em pilha de rejeito em manutenção (B), solo (C) e o córrego (D) contaminados pelo efluente ácido gerado na mineração.....	50
Figura 12 - Localização dos pontos de amostragem de água fluvial (L1, L2, RP1, RP2), água subterrânea (P1 a P8), rejeitos (PR1A a PR2C), sedimentos (Sed1 a Sed4) e solos (S1 a S6) na área de estudo.....	55
Figura 13 - Amostragem de água fluvial (A), água subterrânea (B), solo (C) e efluente gerado nas pilhas de rejeito da mina (D).....	56
Figura 14 - Sistema Alpha Guard PQ 2000.....	59
Figura 15 - Espécies de musgos amostrados na região de Figueira (PR): (A) <i>Cylindrocolea rhizantha</i> (Mont.) R.M. Schust. e (B) <i>Sematophyllum galipense</i> (Müll. Hal.) Mitt.....	67
Figura 16 - Espécie de pteridófita (<i>Microgramma squamulosa</i> (Kaulf.) de la Sota) amostrada na região de Figueira (PR).....	68
Figura 17 - Espécies de líquens amostrados na região de Figueira (PR): (A) <i>Rimeliella</i> sp., (B) <i>Parmotrema</i> cf. <i>praesorediosum</i> , (C) <i>Usnea</i> sp, (D) <i>Parmotrema trinctorum</i> , (E) <i>Ramalina peruviana</i> e (F) <i>Canoparmelia texana</i> ..	68
Figura 18 - Localização dos pontos de amostragem das amostras de material biológico (líquens, musgos, samambaias, trigo e soja) e de solo cultivado (SS1 e SS2).	70
Figura 19 - Variação de alguns parâmetros físico-químicos em Agosto/2013 e Fevereiro/2014 para as águas subterrâneas, águas superficiais e amostras de efluentes.....	77
Figura 20 - Diagrama de Piper para as águas amostradas em Agosto/2013 e Fevereiro/2014.....	78
Figura 21 - Distribuição do pH e Eh nas águas subterrâneas em Agosto/2013.	81
Figura 22 - Distribuição da CE e SS nas águas subterrâneas em Agosto/2013.	82
Figura 23 - Distribuição do OD e Fe(total) nas águas subterrâneas em Agosto/2013.....	83
Figura 24 - Distribuição sulfato e bicarbonato nas águas subterrâneas em	

Agosto/2013.....	84
Figura 25 – Relações entre pH e bicarbonato para as águas subterrâneas, em Agosto/2013 (esquerda) e Fevereiro/2014 (direita).....	85
Figura 26 – Distribuição do pH e Eh nas águas subterrâneas em Fevereiro/2014.....	87
Figura 27 – Distribuição da CE e SS nas águas subterrâneas em Fevereiro/2014.....	88
Figura 28 – Distribuição do OD e Fe(total) nas águas subterrâneas em Fevereiro/2014.....	89
Figura 29 – Distribuição do sulfato e bicarbonato nas águas subterrâneas em Fevereiro/2014.....	90
Figura 30 – Relações entre pH, ferro total, sulfato e alumínio para as águas subterrâneas coletadas em Agosto/2013 (esquerda) e Fevereiro/2014 (direita)..	95
Figura 31 – Relações entre pH, ferro total, bicarbonato e sulfato para as águas subterrâneas coletadas em Agosto/2013 (esquerda) e Fevereiro/2014 (direita)..	95
Figura 32 – Relações entre pH, ferro total e OD por amostras coletadas em Fevereiro/2014.....	96
Figura 33 – Relações entre pH, DQO e OD (Agosto/2013 e Fevereiro/2014)...	97
Figura 34 – Relação entre radônio e rádio para as águas subterrâneas amostradas em Agosto/2013 e Fevereiro/2014.....	101
Figura 35 – Relação entre radônio e temperatura para as águas subterrâneas amostradas em Agosto/2013 e Fevereiro/2014.....	102
Figura 36 – Relações entre o urânio, SS e DQO nas águas subterrâneas.....	103
Figura 37 – Relações entre o urânio total, ferro total, alumínio, sílica, pH e DQO (Fevereiro/2014)	104
Figura 38 - Distribuição do ^{222}Rn e ^{226}Ra nas águas subterrâneas em Agosto/2013.....	105
Figura 39 - Distribuição do ^{234}U e ^{238}U nas águas subterrâneas em Agosto/2013.....	106
Figura 40 - Distribuição do ^{222}Rn e ^{226}Ra nas águas subterrâneas em Fevereiro/2014.....	107
Figura 41 - Distribuição do ^{234}U e ^{238}U nas águas subterrâneas em Fevereiro/2014.....	108
Figura 42 – Relações entre $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, ^{222}Rn e pH (Agosto/2013).....	112
Figura 43 – Distribuição granulométrica para as amostras de solo, rejeito e sedimento coletadas em Agosto/2013.....	120
Figura 44 – Distribuição granulométrica para as amostras de solo, rejeito e sedimento coletadas em Fevereiro/2014.....	120
Figura 45 – Relação entre os teores em argila e U (Eq), Th (Eq) e K (%) para os sedimentos amostrados em Agosto/2013 e Fevereiro/2014.....	125
Figura 46 – Relação entre a CTC dos sedimentos e o pH das águas amostrados em Agosto/2013 e Fevereiro/2014.....	126
Figura 47 – Relação entre os teores em U (Eq) nos sedimentos e as concentrações de atividade do ^{234}U e ^{238}U nas águas fluviais amostrados em Agosto/2013 e Fevereiro/2014.....	127
Figura 48 – Relação entre os teores em U (Eq) nos sedimentos e as concentrações das atividades do ^{222}Rn e ^{226}Ra nas águas fluviais amostrados em Agosto/2013 e Fevereiro/2014.....	127
Figura 49 – Relação entre a DQO, ferro e pH para os sedimentos amostrados em Agosto/2013 e Fevereiro/2014.....	128

Figura 50 – Distribuição do U(Eq) e Th(Eq) em Agosto/2013 nos solos e rejeitos.....	129
Figura 51 – Distribuição do K (%) e carbono orgânico em Agosto/2013 nos solos e rejeitos.....	130
Figura 52 – Distribuição do pH e Eh em Agosto/2013 nos solos e rejeitos.....	131
Figura 53 – Distribuição da CTC e CE em Agosto/2013 nos solos e rejeitos....	132
Figura 54 – Distribuição do U(Eq) e Th(Eq) em Fevereiro/2014 nos solos e rejeitos.....	133
Figura 55 – Distribuição do K(%) e carbono orgânico em Fevereiro/2014 nos solos e rejeitos.....	134
Figura 56 – Distribuição da CTC e CE em Fevereiro/2014 nos solos e rejeitos	135
Figura 57 – Distribuição do pH e Eh em Fevereiro/2014 nos solos e rejeitos...	136
Figura 58 - Direção do vento (esquerda) e média mensal de velocidade do vento (direita) para o período de 2.009 a 2.014 na região em estudo.....	138
Figura 59 – Localização dos pontos de amostragem dos líquens, musgos e samambaias indicando possíveis barreiras topográficas.....	140
Figura 60 – Distribuição dos radionuclídeos nas amostras de samambaia.....	141
Figura 61 – Distribuição dos radionuclídeos nas amostras de líquens	143
Figura 62 – Distribuição dos radionuclídeos nas amostras de musgos.....	145
Figur 63 – Relações entre ^{238}U , ^{234}U e ^{210}Po para os grupos amostrados.....	148

Lista de tabelas

Tabela 1 - Dados químicos e físico-químicos das águas e efluentes (Agosto/2013).....	75
Tabela 2 - Dados químicos e físico-químicos das águas e efluentes (Fevereiro/2014).....	75
Tabela 3 - Dados químicos de efluentes, águas superficiais e subterrâneas amostrados em Agosto/2013 Fevereiro/2014.....	76
Tabela 4 – Regressão linear para equações com os valores das concentrações de sulfato, condutividade elétrica, sódio e ferro total.....	98
Tabela 5 – Concentração da atividade (Bq.L^{-1}) de radônio (^{222}Rn) e rádio (^{226}Ra) e valores das razões $^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}$	99
Tabela 6 – Concentração da atividade (Bq.L^{-1}) de ^{238}U e ^{234}U e razões isotópicas (R.A.) para as amostras de efluente, águas superficial e subterrânea.	100
Tabela 7 – Concentração de atividade de ^{238}U e ^{234}U (Bq.kg^{-1}) e razões isotópicas (R.A.) para as amostras de carvão, cinzas de carvão, solos e sedimentos.....	111
Tabela 8 - Parâmetros químicos das amostras de solo, rejeito e sedimento coletadas em Agosto/2013.....	116
Tabela 9 - Parâmetros granulométricos das amostras de solo, rejeito e sedimento coletadas em Agosto/2013.....	117
Tabela 10 - Parâmetros radiométricos das amostras de solo, rejeito e sedimento coletadas em Agosto/2013.....	117
Tabela 11 - Parâmetros químicos das amostras de solo, rejeito e sedimento coletadas em Fevereiro/2014.....	118
Tabela 12 - Parâmetros granulométricos das amostras coletadas em Fevereiro/2014.....	118
Tabela 13 - Parâmetros radiométricos das amostras coletadas em Fevereiro/2014.....	119
Tabela 14 – Parâmetros radiométricos das amostras de carvão e cinzas coletadas em Fevereiro/2014	123
Tabela 15 – Conteúdo de radionuclídeos nas samambaias, musgos e líquens (Bq.kg^{-1}) e razões isotópicas.....	138
Tabela 16 – Concentrações médias de atividade dos radionuclídeos nas samambaias, musgos e líquens (Bq.kg^{-1})	139
Tabela 17 – Conteúdo de radionuclídeos em musgos e líquens de acordo com estudos efetuados em outras regiões.....	147
Tabela 18 – Conteúdo dos radionuclídeos e R.A. para as amostras de soja, trigo e solo.....	150
Tabela 19 – Valores dos fatores de transferência (F.T.) para as amostras de soja e trigo.....	150
Tabela 20 – Valores médios dos fatores de transferência (F.T.) para cada parte das amostras de soja e trigo.....	151

Lista de quadros

Quadro 1 - Tipos de amostras e análises para caracterização.....	52
Quadro 2 - Descrição dos pontos amostrados de água subterrânea e fluvial e efluentes.....	53
Quadro 3 - Descrição dos pontos de amostragem para as amostras de solo, rejeito e sedimento.....	54
Quadro 4 - Métodos de análise química e limites de detecção segundo o manual Hach (1992)	57
Quadro 5 - Intervalo de energia de emissão para o U, K e Th no sistema gama.....	66
Quadro 6 – Descrição das amostras de líquen, musgo e samambaia.....	67
Quadro 7 – Descrição dos pontos de amostragem e das amostras de soja, trigo, solo, sedimento, carvão e cinzas.....	68
Quadro 8 – Principais minerais obtidos por DRX nas amostras de solo, rejeito e sedimento.....	114

Siglas

CE – condutividade elétrica

DAM – drenagem ácida de mina

F.T. – fator de transferência ou bioacumulação

OD – oxigênio dissolvido

R.A. – razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

SS – sólidos em suspensão

1. INTRODUÇÃO

O carvão mineral é formado a partir da decomposição de matéria orgânica e, como qualquer combustível fóssil, contém níveis naturais de radioatividade, devido principalmente ao seu conteúdo de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K (BALOGUN *et al.*, 2003).

No Brasil, o carvão é a maior fonte de combustível não renovável para geração de eletricidade e as maiores reservas encontram-se nos estados do Rio Grande do Sul (totalizando 89,25% do total nacional), seguido por Santa Catarina (10,41%), Paraná (0,32%) e São Paulo (0,02%). As reservas nacionais de carvão ocupam o 10º lugar no *ranking* mundial e totalizam 7 bilhões de toneladas, correspondendo a menos de 1% da reserva mundial total (ANEEL, 2008), porém em quantidade suficiente para atender a produção atual por mais de 500 anos (BRASIL, 2007).

No Estado do Paraná, os carvões minerados são de baixa qualidade e apresentam alto teor de pirita, o que pode originar problemas ambientais no solo, na água e no ar (MINEROPAR, 2001). No município de Figueira, Paraná, a mina de carvão pertencente à Companhia Carbonífera do Cambuí integra a reserva ainda em exploração no estado, tendo sido lá registrada a ocorrência de urânio e tório com elevados teores - 28 e 8 ppm, respectivamente (FERNANDES *et al.*, 1997).

O carvão extraído em Figueira abastece a termelétrica do município, localizada em área limite com a zona urbana. A exploração do minério ocorre desde a década de 1.940 e, atualmente, uma mina subterrânea está ativa (mina “08”). A usina de beneficiamento, composta de unidade de britagem e de concentração do minério, tem capacidade para 80 toneladas de minério bruto com recuperação de 63 %. Os rejeitos, divididos entre material estéril (retirado por ocasião da lavra) e com alto teor de pirita (resultante da lavagem do carvão na usina de beneficiamento), estão dispostos em área de afloramento da Formação Palermo, reservatório de água subterrânea no local (KREBS e ALEXANDRE, 1998).

Os principais impactos ambientais originados durante as etapas de lavra e beneficiamento do carvão decorrem da disposição de resíduos sólidos que dão origem à drenagem ácida de mina (DAM). Esse fenômeno ocorre quando minerais de sulfeto, especialmente a pirita (FeS_2), são expostos ao oxigênio e água, acarretando uma sequência de reações que podem resultar em produção de espécies que promovem redução de pH e na liberação de vários metais, como ferro, alumínio e manganês. A lixiviação de metais tóxicos e a dispersão de contaminantes no ambiente podem ocorrer (FLUES e FORNARO, 2003),

incluindo impactos radiológicos, devido ao conteúdo de radionuclídeos nos efluentes (USEPA, 1995) que, uma vez liberados no meio, podem atingir solos cultivados e águas utilizadas para abastecimento humano, causando danos severos aos organismos vivos.

As formas predominantes de metais tóxicos e radionuclídeos encontrados nos rejeitos associados a combustíveis fósseis e radioativos podem ser divididas nas seguintes categorias: óxidos (simples e complexos, incluindo óxidos de ferro), co-precipitados (metais co-precipitados com óxidos de ferro e alumínio), complexos de carbonato, sais minerais e complexos orgânicos e inorgânicos (FRANCIS, 1990).

Nos rejeitos descartados no ambiente, os contaminantes podem estar presentes inicialmente como formas solúveis ou podem ser formados por processos químicos e microbiológicos após a deposição dos mesmos, sendo que as principais reações incluem a formação de complexos orgânicos e inorgânicos, reações de precipitação, coprecipitação de metais e elementos radioativos com óxidos de Fe e Mn e formação de minerais (FRANCIS, 1990).

Uma das principais tarefas na avaliação da segurança de um depósito de resíduos que pode conter elementos radioativos em significativas proporções é a previsão da migração destes para as águas naturais (BAIK *et al.*, 2003), importante via de transporte destes elementos, e uma das preocupações em se conhecer os níveis de radioatividade no ambiente relaciona-se aos problemas que esta causa à saúde, sendo que os isótopos ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th iniciam as séries naturais de decaimento conhecidas e, portanto, conhecer as atividades destes e de seus produtos de decaimento torna-se um pressuposto básico para a avaliação de riscos radiológicos.

Preocupação sobre o teor de urânio nas águas utilizadas para abastecimento surge quando as concentrações ultrapassam níveis acima de $1\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ (KALIN *et al.*, 2005), o que pode ocorrer devido à fatores naturais ou antrópicos, sendo que estes últimos estão associados à disposição inadequada de rejeitos de mineração, às atividades do ciclo de combustível nuclear e aos processos de produção de fertilizantes fosfatados (JERDEN e SINHA, 2006).

Este cenário de transporte, lixiviação e dispersão dos radionuclídeos remete não somente a implicações radiológicas para trabalhadores em plantas industriais de mina e termelétrica que, em Figueira, somam cerca de 350, mas pode colocar em risco a população residente no imediato destes estabelecimentos. Pesquisas focando a transferência dos elementos radioativos para os compartimentos ambientais adquirem demasiada importância, neste contexto.

Segundo a MINEROPAR (2001), estudar e conhecer os níveis naturais e antrópicos dos poluentes é uma importante fase do planejamento da recuperação das áreas impactadas e, neste âmbito, bioindicadores têm sido amplamente utilizados no cômputo da contaminação do ambiente, em conjunto com investigações geoquímicas dos radionuclídeos nos processos de mistura e dispersão no meio abiótico.

Um bioindicador é um organismo - ou parte de um organismo - que contém informações sobre a qualidade do ambiente (MARKERT, 2007). Uma das formas de monitoramento é a bioindicação passiva, cujas espécies estudadas já ocorrem na área investigada, utilizada desde o acidente nuclear em Chernobil em que se verificou, em diversas áreas do planeta, o incremento de ^{137}Cs em algumas espécies de plantas, legumes e gramíneas, além de líquens e musgos (PAPASTEFANOU *et al.*, 1989; SLOOF e WOLTERBEEK, 1992; BIAZROV, 1994).

Com o desenvolvimento de métodos analíticos para extrair e mensurar elementos e compostos químicos em amostras de material biológico, uma diferença entre bioindicadores e biomonitores tem sido apontada (VAN DER WAT e FORBES, 2015), uma vez que um biomonitor pode refletir informações integradas sobre a exposição de um organismo a um contaminante ao longo do tempo, assim como a acumulação de elementos e compostos em seus tecidos (CONTI *et al.*, 2001). Dessa forma, para a avaliação da deposição atmosférica de metais tóxicos e radionuclídeos, líquens e musgos têm sido utilizados como biomonitores, pelo método passivo. Por abordagem semelhante, algumas espécies de plantas têm sido utilizadas para a avaliação da contaminação do solo.

Em contexto geral, são poucas ou inexistentes as pesquisas direcionadas a áreas de extração de carvão mineral no Brasil e isto poderia contribuir ao entendimento da dispersão de elementos tóxicos e radioativos para o meio. Não obstante algumas avaliações sobre os impactos da mineração de carvão no ambiente foram realizadas em Figueira (FERNANDES *et al.*, 1997; SHUQAIR, 2002; VEIGA *et al.*, 2004; FLUES *et al.*, 2006; VEIGA *et al.*, 2006; CAMPANER e LUIZ-SILVA, 2009; CAMPANER *et al.*, 2014), uma investigação sobre a transferência dos isótopos de U, Th e Po presentes nos substratos rochosos e no carvão para a biota, solos cultivados e águas naturais, em especial do Rio Laranjinha, principal fonte de abastecimento de água da região para consumo humano, dessedentação animal e irrigação, não foi procedida, bem como se a termelétrica promove a dispersão destes elementos na atmosfera de forma que organismos vivos absorvam estes elementos em níveis que comprometam a saúde humana.

1.1 Objetivos

Esta pesquisa apresenta como objetivo geral contribuir para o entendimento da distribuição de radionuclídeos em área impactada por mineração de carvão e dos processos que promovem sua lixiviação e transferência para o ambiente e seu acúmulo em organismos vivos. Para tanto, foi conduzida investigação focando na presença do ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra e ^{222}Rn em solo, água superficial e subterrânea, bem como avaliado se algumas espécies de líquens, briófitas, pteridófitas e vegetais (soja e trigo) podem ser empregadas como biomonitores da contaminação do solo e da atmosfera em virtude da atividade carbonífera em Figueira. Como objetivos específicos, busca-se:

- Avaliar a influência da sazonalidade nos processos de lixiviação dos radionuclídeos dos solos, rochas e depósitos de rejeito para as águas superficiais e subterrâneas.
- Calcular o fator de transferência de radionuclídeos do carvão e dos solos para a biota e comparar a absorção por diferentes espécies amostradas no local e em outras regiões, por meio de revisão bibliográfica.
- Testar líquens, briófitas e pteridófitas como bioindicadores da contaminação da atmosfera pela emissão dos radionuclídeos a partir da extração, beneficiamento e queima do carvão mineral no município de Figueira (PR).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Radioatividade natural e as séries de decaimento radioativo

A radioatividade, com aplicação em vários setores da ciência, é um processo no qual núcleos instáveis de determinados elementos químicos emitem partículas e/ou radiação eletromagnética de forma espontânea, a fim de que seja alcançada estabilidade nuclear.

As partículas emitidas podem ser átomos de hélio duplamente ionizados (partículas alfa), elétrons (partículas beta) ou pósitrons (elétrons carregados positivamente) e, após a emissão, ocorre o decaimento de um elemento em outro, com propriedades físicas e químicas distintas. Embora seja possível a emissão de mais de um tipo de partícula por núcleos de um mesmo elemento químico, segundo Faure (1986), a grande maioria dos isótopos radioativos emite apenas um tipo de partícula.

Quando um isótopo radioativo inicia uma sequência de decaimento até que seja formado um isótopo estável tem-se o que se denomina série de decaimento radioativo. As séries de decaimento naturais conhecidas são iniciadas pelos isótopos ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , sendo que em todas um isótopo estável de chumbo é obtido como produto final. As Figuras 1, 2 e 3 ilustram as séries de decaimento destes elementos.

Quando o número de átomos que decai (“pai”) é igual ao número de átomos formados (“filho”) no mesmo intervalo de tempo, é constituído o que se denomina de equilíbrio radioativo secular. Neste ponto, as atividades dos produtos de decaimento dos nuclídeos de uma série de decaimento radioativo natural são iguais entre si.

Até o momento são conhecidos pouco mais que vinte radioisótopos de meia vida longa, presentes na crosta terrestre desde a formação do planeta Terra e que indicam evidências dos grandes processos que resultaram na formação dos elementos químicos do Universo (IVANOVICH e HARMON, 1992). Exemplo destes elementos são o urânio, tório e potássio, cujas longas meias vidas possibilitam suas existências até os dias de hoje (UNSCEAR, 2010; IVANOVICH e HARMON, 1992).

Radioisótopos de curta meia vida também estão presentes na crosta, assim como na estratosfera ou troposfera (como o ^{14}C), os quais surgem a partir da interação entre a atmosfera e raios cósmicos, que consistem principalmente de prótons de alta energia, partículas alfa e núcleos atômicos mais pesados (IVANOVICH e HARMON, 1992).

Figura 1- Série de decaimento radioativo do ^{238}U .

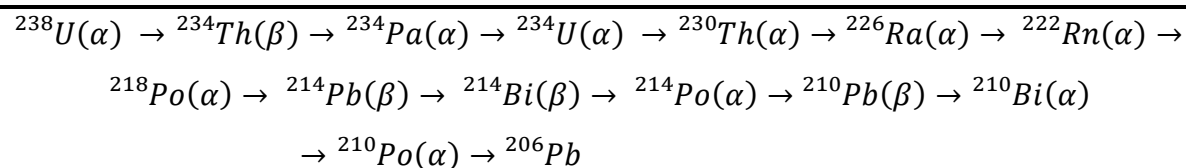


Figura 2 - Série de decaimento radioativo do ^{232}Th .

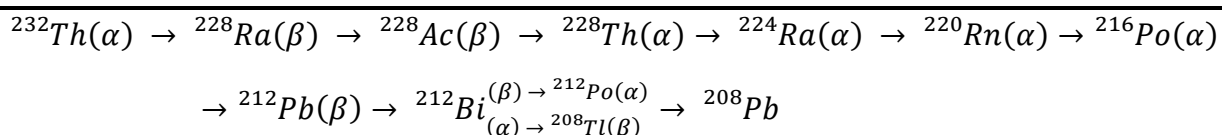
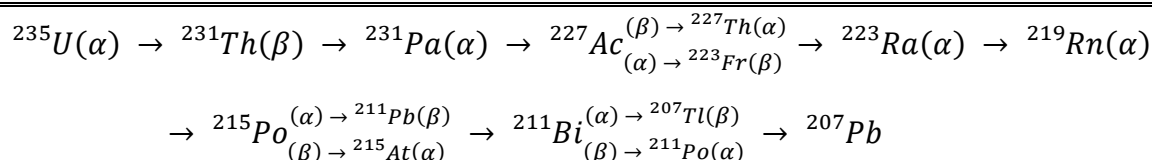


Figura 3 - Série de decaimento radioativo do ^{235}U .



A quase totalidade da radiação que a população está exposta (cerca de 98%) provém destas fontes naturais, segundo o Comitê Científico das Nações Unidas sobre Efeitos da Radiação Atômica (UNSCEAR, 2010). Além destas, existe uma pequena contribuição de fontes antrópicas, sendo as principais a produção de energia nuclear e testes nucleares (JIA e TORRI, 2007).

Por conta das dificuldades envolvidas em medir e reconhecer alguns radioisótopos, cerca de dez dos elementos das séries do urânio e tório são de particular interesse aos estudos ambientais (FERRONSKY *et al.*, 1982). No âmbito das águas subterrâneas, os radionuclídeos pertencentes à série de decaimento do ^{238}U têm mostrado uma série de aplicações, servindo como traçadores dos mecanismos de transporte em aquíferos, além de fornecer informações sobre a escala de tempo envolvida nesses processos (LUO *et al.*, 2000; LEE *et al.*, 2001; RIHS e CONDOMINES, 2002).

Interesse crescente nos estudos dos elementos radioativos existe em decorrência dos impactos que a radioatividade natural emitida por esses elementos causa na saúde da população. Concentrações mais elevadas de radioatividade no meio ambiente se associam a danos e riscos maiores para a saúde humana. A exposição crônica ao rádio ou ao urânio, por

exemplo, pode equivaler a intensas doses de radiação e levar ao desenvolvimento de câncer (JIA *et al.*, 2009).

A Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011) estabeleceu padrões de qualidade para a água de abastecimento humano, que equivale às concentrações de atividade de 0,5 Bq.L⁻¹ de atividade alfa e de 1 Bq.L⁻¹ de atividade beta.

No Brasil, parâmetros radiológicos de qualidade da água potável eram relativos à Portaria n° 36 de Janeiro de 1990, do Ministério da Saúde (BRASIL, 1990), que definia que a identificação dos radionuclídeos dissolvidos deveria ser efetuada quando os valores de atividades encontrados nas amostras de água fossem superiores à 0,1 Bq.L⁻¹, no caso da emissão alfa, e 1 Bq.L⁻¹, no caso da emissão beta. O valor de radioatividade alfa total foi revisado pelo Ministério da Saúde, através da Portaria n° 2914, de 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011), que passou a ser de 0,5 Bq.L⁻¹.

A identificação dos radionuclídeos presentes nas águas para consumo humano e a medida de suas concentrações individuais ficam condicionadas quando, numa primeira avaliação, os valores encontrados excederem os de referência para a radioatividade alfa e beta total. Excedidos os valores, aplicam-se os critérios estabelecidos pelo Conselho Nacional de Energia Nuclear (BRASIL, 1988), que referem-se à valores máximos permitidos de cada elemento para o controle da potabilidade das águas. Por exemplo, para o ²³⁸U e o ²³⁵U os limites de ingestão anual correspondem a 5 x 10⁵ e 4 x 10⁵ Bq, respectivamente.

2.2 Distribuição e geoquímica do urânio, tório, rádio e radônio na natureza

Os elementos radioativos que contribuem em maior parte para a radioatividade presente nas rochas são o urânio, o tório e o potássio, pertencentes às séries de decaimento natural. Nas águas naturais, estes elementos contribuem com a quase totalidade da radioatividade, sendo que os fatores que determinam o conteúdo de um elemento radioativo individual nas águas são o conteúdo e as formas químicas dos elementos que ocorrem nas rochas e nos solos com as quais interagem (FERRONSKY *et al.*, 1982).

Dados constatarem que, de forma geral, o conteúdo dos elementos radioativos nas rochas sedimentares e nos solos é mais acentuado que nas rochas magmáticas e meteoritos, sendo o conteúdo de urânio menor que o de tório para as mesmas rochas (FERRONSKY *et al.*, 1982).

As rochas sedimentares são as que apresentam maiores concentrações destes elementos principalmente quando há matéria orgânica, na qual é possível a adsorção dos elementos

urânio e tório. De acordo com Bowen (1988), esse fato pode estar relacionado à ocorrência de urânio nos oceanos na forma de íon uranila, que pode ser co-precipitado com carbonato de cálcio e formará parte das rochas sedimentares. Já o tório pode estar associado com alguns sedimentos insolúveis.

Ainda segundo Bowen (1988), rochas originadas do resfriamento do magma comumente contêm menor radioatividade, uma vez que o urânio e tório são incompatíveis com a formação cristalina da maioria dos minerais formados sob estas condições, sendo que os minerais silico-aluminosos formados no processo de resfriamento do magma contêm maior abundância destes radioisótopos.

2.2.1 Urânio e tório

O urânio é o elemento que apresenta a maior massa atômica presente na crosta da Terra, existindo na forma de três isótopos emissores alfa: ^{238}U (tempo de meia vida, $t_{1/2}$, de $4,5 \times 10^9$ anos), ^{235}U ($t_{1/2}$ de $7,1 \times 10^8$ anos) e ^{234}U ($t_{1/2}$ de $2,5 \times 10^5$ anos).

O nível total de atividade do urânio depende de sua composição isotópica. Na natureza, o ^{238}U apresenta abundância de 99,28% e contribui com cerca de 48,6% da radioatividade devido ao decaimento dos isótopos totais de urânio, o ^{235}U apresenta abundância de 0,72% e contribui com cerca de 2,2% da radioatividade ao passo que o ^{234}U apresenta abundância de cerca de 0,0054% com uma contribuição de 49,2% para a radioatividade (MKANDAWIRE, 2013). Devido à sua elevada abundância, o ^{238}U é o isótopo de urânio mais investigado, somado ao fato de que inicia a série que dá origem ao isótopo de radônio de maior interesse científico e ambiental, o ^{222}Rn .

O urânio na crosta terrestre ocorre sob várias formas: como íons nas estruturas cristalinas de alguns minerais na forma isomórfica, na forma adsorvida na superfície de cristais e grãos de minerais que compõem as rochas, no estado dissolvido, em inclusões líquidas de minerais, nas soluções intergranulares das rochas e como compostos químicos (minerais), propriamente (GERASIMOVSKI, 1960).

Mais de 100 minerais contendo urânio são conhecidos atualmente e podem ser divididos em: óxidos, hidróxidos (simples e complexos), silicatos, carbonatos, sulfatos-carbonatos, sulfatos, fosfatos, arsenatos, vanadatos, e molibdatos, sendo o principal a uraninita, UO_2 , além da pechblenda, cofinita $[\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}]$, uranotorita $[(\text{Th},\text{U})\text{SiO}_4]$ e uranotorianita $[(\text{Th},\text{U})\text{O}_2]$ (BONOTTO, 2004).

Em solos, o urânio é um dos elementos radioativos cuja mobilidade pode variar fortemente, dependendo do tipo e das propriedades físico-químicas do material. Nas águas naturais, alguns fatores que podem controlar a distribuição do urânio são: o teor do elemento na rocha matriz, sedimentos ou solos, efeitos climáticos e de intempéries, sazonalidade, efeitos da evapotranspiração, características químicas da água, como pH, potencial redox e concentrações de espécies que podem complexar o urânio ou formar compostos insolúveis, tais como carbonato, fosfato, fluoreto, sulfato, silicato, cálcio, potássio, matéria orgânica, argilas e (hidr)óxidos (LANGMUIR, 1978).

Os parâmetros químicos e físico-químicos mais relevantes para a solubilidade das espécies de urânio são Eh, pH, temperatura e pressão da solução e concentração das espécies químicas. Uma leve alteração no potencial redox do meio aquoso pode resultar numa mudança na valência do urânio e alterar seu equilíbrio em solução, sendo que os estados de oxidação mais frequentes para o urânio na natureza são U(IV), na forma insolúvel, e U(VI), na forma solúvel.

Entre as propriedades geoquímicas, a forma química influencia significativamente a presença e o transporte do urânio no meio. Em minerais na forma primária de diferentes origens (magmática, pegmatítica, hidrotermal e sedimentar), o urânio é principalmente tetravalente. Em minerais formados em zonas de oxidação, o urânio é hexavalente, porém, insere-se nestes minerais como complexos catiônicos $[\text{UO}_2]^{2+}$, diferentemente da forma U(VI). Devido o raio iônico do urânio ser relativamente grande no complexo $[\text{UO}_2]^{2+}$, sua introdução isomórfica nas estruturas cristalinas de outros minerais é dificultada, e este fato limita a disseminação do urânio hexavalente (GERASIMOVSKI, 1960). Isso explica o desenvolvimento extensivo de vários minerais de urânio secundários na zona de oxidação.

Em pH 2 ou mais, a forma reduzida do urânio, U(IV), pode estar presente na solução como precipitado, isto é, em sua forma imobilizada e não migra como espécie dissolvida (ARNOLD *et al.*, 2011). Este comportamento pode explicar a formação de alguns depósitos deste elemento (FERRONSKY *et al.*, 1982; ZIELINSKI e MEIER, 1988), além das baixas concentrações de urânio em aquíferos com condições redutoras (Zielinski e Meier, 1988).

A tendência do urânio em se oxidar para o estado solúvel, U(VI), permite-lhe maior mobilidade em ambientes oxidantes, como em níveis superficiais de aquíferos, e mesmo em ambientes redutores, onde se precipita na forma de pechblenda ou cofinita ($\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (KRAUSKOPF, 1979; COWART e OSMOND, 1980).

Na forma oxidada, U(VI), o urânio é mais solúvel e pode migrar como espécie aquosa (ARNOLD *et al.*, 2011). O íon uranila, neste estado de oxidação, apresenta forte tendência de formar complexos aniônicos com carbonato (BAIK *et al.*, 2003) e pode ser rapidamente transportado, por exemplo, na forma de complexo uranil-carbonato ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$) com sódio, cálcio e magnésio em elevados níveis de HCO_3^- e CO_3^{2-} em pH entre 4,5 e 6,5; na forma de UO_2^{2+} e $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ em pH entre 4,5 e 7,5 com compostos sulfatados ou na forma de compostos orgânicos em águas ácidas ou fracamente alcalinas.

Hidr(óxidos) de ferro são os principais absorventes de urânio. Além destes, sendo o urânio um elemento que apresenta relativa absorção biológica, pode acumular-se na matéria orgânica nos horizontes dos solos. Por conta disto, o alto teor de urânio em solos não contaminados é mais frequentemente devido às rochas-mãe com origem em regiões de anomalias de urânio, em especial àqueles solos desenvolvidos sobre xistos betuminosos e na zona marginal de turfeiras (VODYANITSKI, 2011).

O movimento através das águas subterrâneas é o principal mecanismo de transporte de radionuclídeos no ambiente (LA, 1992) e, como resultado das pequenas quantidades de urânio presentes no solo, rocha e água, é comum a presença de urânio dissolvido em concentrações muito baixas nas águas naturais. Nos sistemas em subsuperfície predominam processos geoquímicos tais como dissolução, precipitação, reações redox, sorção e dessorção na interface água-rocha no controle da mobilidade e transporte de urânio (BACHMAF e MERKEL, 2011).

Em rios, a concentração de urânio pode variar de $3 \times 10^{-8} \text{ g.L}^{-1}$ a $8 \times 10^{-5} \text{ g.L}^{-1}$ e, de forma similar que na água de precipitação, o conteúdo de urânio em regiões áridas nos rios pode ser mais elevado que em rios de regiões úmidas. Nos oceanos, o conteúdo de urânio é próximo de $3,3 \times 10^{-6} \text{ g.L}^{-1}$ (FERRONSKY *et al.*, 1982). Nas águas subterrâneas, a concentração do urânio pode apresentar grandes variações, dependendo dos teores do elemento nos minerais, rochas e solos com os quais a água entra em contato.

Apesar da principal via de transporte do urânio ser a água, a poeira e materiais particulados atmosféricos podem atuar como importantes rotas para a dispersão deste elemento (MKANDAWIRE, 2013).

O tório, outro elemento que inicia uma série de decaimento natural, apresenta três isótopos emissores alfa (^{232}Th , com $t_{1/2}$ de $1,41 \times 10^{10}$ anos; ^{230}Th , com $t_{1/2}$ de $7,5 \times 10^4$ anos e ^{228}Th , com $t_{1/2}$ de 1,90 anos) e dois emissores beta (^{231}Th , com $t_{1/2}$ de 25,6 horas e ^{234}Th , com $t_{1/2}$ de 24,1 dias). Este elemento apresenta-se predominantemente como um cátion tetravalente

e ocorre como elemento traço em fosfatos, óxidos simples e múltiplos e silicatos e como elemento principal na torianita (ThO_2) e torita (ThSiO_4) (IVANOVICH e HARMON, 1982). Apesar de ser cerca de três a quatro vezes mais abundante na crosta terrestre do que o urânio, o tório não é facilmente dissolvido em água e, por consequência, sua concentração nas águas naturais geralmente são baixas, sendo frequentemente encontrado em teores mais brandos que os do urânio (FERRONSKY *et al.*, 1982).

2.2.2 Desequilíbrio radioativo e razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

Em uma série de decaimento natural pode haver desequilíbrio radioativo entre pai e filho nas águas subterrâneas. Isto ocorre como consequência das diferentes propriedades geoquímicas dos radionuclídeos, tais como estado de valência e solubilidade, além de características do meio físico, como a composição das águas subterrâneas e o tipo de material geológico que as armazenam. Esta informação pode ser valiosa para a compreensão sobre o comportamento dos radionuclídeos nos ambientes naturais e de processos e características do meio físico.

Uma das informações que pode ser obtida a partir dos desequilíbrios radioativos refere-se aos fatores de retardamento *in situ* de um elemento não-adsorvente (por exemplo, o gás radônio ou o rádio), além das taxas de sorção/dessorção e do potencial redox do ambiente no aquífero (LA, 1992).

A variação da concentração dos isótopos de urânio ^{234}U e ^{238}U nas águas naturais, em especial nas subterrâneas, pode ser pronunciada. Por conveniência, a abundância relativa de ^{234}U e ^{238}U é medida em termos da razão de atividade alfa, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (R.A.). No equilíbrio radioativo secular, considera-se que a R.A. é o valor da unidade. O excesso de ^{234}U é representado por um valor de R.A. maior do que um, ao passo que uma deficiência é representada por um valor inferior a um.

Em termos práticos, a diferença de massa entre ^{234}U e ^{238}U é pequena, a absorção biológica de urânio é negligenciável e os nuclídeos intervenientes são de curta duração (COWART e OSMOND, 1980). Assim, de forma geral, a variação isotópica de urânio é atribuída a dois mecanismos principais: a lixiviação seletiva do ^{234}U e a transferência direta por recuo alfa dos precursores do ^{234}U .

A lixiviação seletiva envolve uma mobilização preferencial do ^{234}U em relação ao ^{238}U devido à maior probabilidade do ^{234}U estar ligado fracamente nos sítios intersticiais ou na

rede cristalina danificada pelas partículas emitidas, ou pelo fato de que a remoção de elétrons durante o decaimento ocorra de modo que o ^{234}U tenha uma probabilidade maior de estar na forma hexavalente (transportável) do que o ^{238}U (ZIELINSKI e MEIER, 1988).

O recuo alfa é capaz de liberar um radionuclídeo da fase sólida para a solução e é considerado o processo dominante da especiação do urânio mediante a interação sólido/líquido (LA, 1992). Pode resultar em uma razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ maior que a unidade, devido ao deslocamento do ^{234}U no cristal por conta do recuo que sofre durante sua desintegração alfa. Este deslocamento provoca a oxidação do elemento para sua forma hexavalente, a qual é mais facilmente lixiviada. O ^{234}U se torna mais móvel do que o ^{238}U na fase sólida e o excesso de ^{234}U pode ser resultado do decaimento do ^{238}U para ^{234}U por meio da transferência por recuo alfa direto envolvendo a propulsão do ^{234}Th , o precursor de curta duração do ^{234}U , a partir da superfície do grão para a fase aquosa. Isto é seguido pela transformação do ^{234}Th para o ^{234}U ainda no estado dissolvido (ZIELINSKI e MEIER, 1988).

O fracionamento do ^{234}U em relação ao ^{238}U pode ser também devido às diferenças existentes entre o comportamento químico dos produtos de decaimento intermediários (^{234}Th e ^{234}Pa), que apresentam menores mobilidades e tempos de meia-vida mais curtos (GOMES, 1978). No caso do tório, excesso de ^{228}Th em relação ao ^{232}Th pode ser devido à possibilidade de existência de zonas enriquecidas em ^{228}Ra e à dissolução e transporte deste elemento (BONOTTO, 1986).

2.2.3 Rádio

O rádio é um elemento radioativo que ocorre naturalmente na crosta terrestre. Apresenta cerca de 25 isótopos com números de massa entre 206 e 230, sendo que todos são instáveis e somente quatro ocorrem naturalmente nas séries de decaimento radioativo: o ^{226}Ra ($t_{1/2}$ de 1.622 anos) na série do ^{238}U , o ^{223}Ra ($t_{1/2}$ de 11,2 dias) na série do ^{235}U e o ^{228}Ra ($t_{1/2}$ de 5,75 anos) e o ^{224}Ra ($t_{1/2}$ de 3,6 dias), ambos na série do ^{232}Th .

Por serem curtas as meias vidas do ^{223}Ra e do ^{224}Ra , o ^{226}Ra e o ^{228}Ra apresentam os fins mais práticos em geociências (FERRONSKY *et al.*, 1982), sendo que o ^{226}Ra é um dos isótopos de rádio mais importantes de ocorrência natural devido a sua meia vida ser a mais longa e seus antecessores apresentarem grande abundância natural. Além do mais, seu produto de decaimento é o ^{222}Rn , com o qual entra em equilíbrio radioativo em aproximadamente 26 dias.

É conhecido somente o estado bivalente do rádio (Ra^{2+}). Os sais de rádio formados por ácidos fortes são extremamente solúveis, seguindo o comportamento característico dos outros cátions alcalino terrosos. O sulfato de rádio é menos solúvel que os cloretos e nitratos de rádio, enquanto o carbonato, fosfato e cromato são praticamente insolúveis (VOGEL, 1981). Em soluções, o rádio pode ser removido por coprecipitação ou adsorção com sais de sulfato insolúveis.

Este elemento não forma minerais próprios, sendo sempre encontrado em minerais e rochas que possuem urânio e tório em sua composição. Dessa forma, a fonte principal de rádio no ambiente é a crosta terrestre, a partir do qual é transferido para o ar, água e solo por meio de processos intempéricos (CONCEIÇÃO e BONOTTO, 2005).

A taxa de transferência de rádio da rocha para as águas, sua estabilidade e concentração dependem de uma série de fatores, tais como concentração de urânio e tório nas rochas, tipo de material que contém o rádio, distribuição do elemento nos grãos minerais, presença de fraturas nas rochas e estabilidade do rádio e de seus antecessores em solução (IVANOVICH e HARMON, 1992).

São observadas elevadas atividades de rádio em águas subterrâneas quando as rochas pelas quais percoladam possuem urânio e/ou quando as águas apresentam altos teores de sais dissolvidos. A fonte de rádio nas águas pode consistir também as atividades de exploração de minerais radioativos de urânio e tório, consumidos em indústrias de beneficiamento de fosfatos, usinas geradoras de energia ou ainda através da adição de adubos fosfatados em solos (CONCEIÇÃO e BONOTTO, 2005).

Em águas subterrâneas, o ^{226}Ra é encontrado em desequilíbrio e em excesso em relação ao seu pai, o ^{230}Th , devido à sua solubilidade ser maior. O ^{228}Ra também é encontrado em excesso em relação ao seu pai, o ^{232}Th . As razões de atividades específicas de ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) fornecem importantes vínculos a respeito de processos que envolvem a lixiviação de rádio das rochas, sobre a passagem da água subterrânea por zonas enriquecidas em urânio, resultantes ou não de eventos anteriores de mobilização e acumulação deste elemento, e também pode ser útil na identificação de misturas de águas subterrâneas provenientes de diferentes sistemas (RIHS e CONDOMINES, 2002).

2.2.4 Radônio

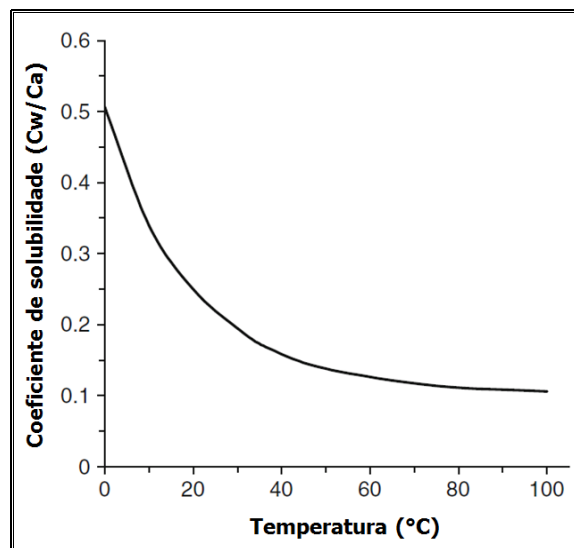
O radônio é um elemento gasoso com número atômico 86, ponto de fusão de -71°C , ponto de ebulição de -62°C (UNSCEAR, 2010) e apresenta alguns isótopos: o ^{222}Rn ($t_{1/2}$ de 3,8 dias), da série do ^{238}U , o ^{220}Rn , também conhecido por torônio ($t_{1/2}$ de 55,6 segundos), na série do ^{232}Th e o ^{219}Rn , também conhecido por actíneo ($t_{1/2}$ de 4 segundos), da série do ^{235}U .

Todos são emissores de partículas alfa, sendo que o ^{222}Rn , com energia de 5,48 MeV e constante de decaimento de $0,0001258 \text{ min}^{-1}$, é utilizado em pesquisas ambientais por apresentar o maior tempo de meia vida. A proporção deste radioisótopo varia em função da presença do ^{226}Ra , seu progenitor na série de decaimento radioativo do ^{238}U , com o qual entra em equilíbrio radioativo em aproximadamente 26 dias.

A principal fonte de radônio no ambiente integra as rochas e os solos. Após ser produzido entre os grãos minerais, o radônio escapa para o espaço poroso e pode atingir a atmosfera ou ser solubilizado nas águas subterrâneas.

A solubilidade do gás decresce com o incremento dos teores de sais na água e a concentração é afetada pela temperatura, propriedade geral dos gases, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Variação do coeficiente de solubilidade do radônio com a temperatura (C_w : concentração na água; C_a : concentração no ar).



Fonte: Modificado de Mudd (2008).

Como resultado da alta mobilidade e transferência da matriz do aquífero para as águas, em vista de suas curtas meias vidas, a atividade deste radionuclídeo é, em geral, alta nas águas subterrâneas, apesar deste elemento ser quimicamente inerte. Seus produtos de decaimento, como o polônio e o chumbo, são consideravelmente mais reativos, o que remete à maior aderência destes aos materiais particulados na atmosfera e pode ocasionar um transporte mais extenso destes elementos.

A liberação de isótopos de radônio e seus descendentes é um processo complexo, tendo sido reconhecido inicialmente por Rutherford e o casal Curie e recebido o nome de “emanação” (MUDD, 2008), sendo que a desintegração (ou decaimento) alfa apresenta relevância significativa neste processo.

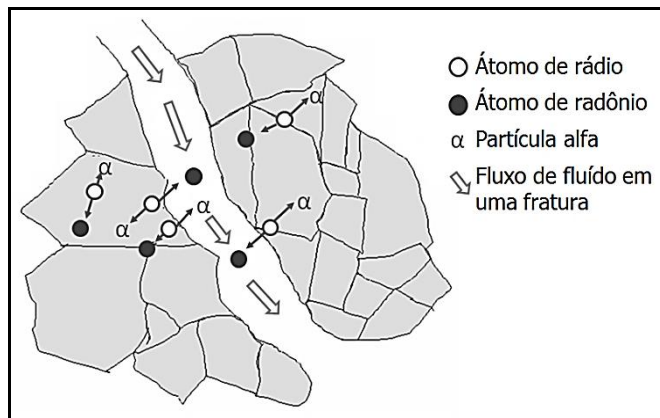
No processo de desintegração alfa, a energia liberada é repartida entre os produtos de desintegração. O nuclídeo residual apresenta maior massa e, portanto, maior energia cinética do que a partícula alfa, que o faz deslocar até que toda a sua energia seja dissipada, ionizando o meio que atravessa. Se o nuclídeo inicial estiver perto da superfície, existe uma probabilidade de que ele escape do sólido (OLIVEIRA, 2008). Esse deslocamento após o decaimento do ^{226}Ra , da ordem de nanômetros, é também conhecido por recuo alfa, e a emanação devido ao recuo alfa é o principal mecanismo de liberação de radônio de materiais geológicos.

Mas nem todos os átomos de radônio gerados escapam dos sólidos na fase gasosa, e a fração do que foi gerado que entra nos poros do material hospedeiro é conhecida por coeficiente de emanação (K_{em}). Quanto menor é o tamanho das partículas, maior é a superfície específica e maior é o poder de emanação dos materiais portadores de ^{226}Ra (ANTONIO *et al.*, 2003).

A localização dos isótopos de urânio, tório rádio, assim como o tipo de mineral e sua estrutura cristalina, são características fundamentais que controlam a emanação do radônio (MUDD, 2008). Outros fatores que podem influenciar a taxa de exalação incluem o teor de umidade, pressão barométrica, percursos preferenciais (por exemplo rachaduras e fraturas), tamanho e morfologia das partículas, distribuição de rádio (se difusa ou concentrada), efeitos sazonais, temperatura (um aumento da temperatura repercute em uma diminuição do poder de emanação), umidade das rochas (com um aumento da umidade, a emanação diminui) e a pressão do ar (com aumento da pressão, a emanação diminui) (FERRONSKY *et al.*, 1982).

A Figura 5 ilustra a emissão do radônio a partir de uma matriz mineral, com a propulsão do radônio formado a partir do sítio de decaimento e o recuo de uma partícula alfa, aproximadamente na direção oposta.

Figura 5 - Emissão de radônio a partir de grãos minerais de um volume de rocha.



Fonte: Modificado de Skeppström e Olofsson (2007).

Rochas contendo minerais secundários exibem poder de emissão maior do que as que contêm minerais primários. Em rochas ígneas inalteradas e em rochas sedimentares de elevada densidade o coeficiente de emissão é baixo. Rochas cársticas finas apresentam maior poder emanador que as de granulação mais grossa, já que a razão superfície específica/volume é maior nas primeiras. O mesmo se observa em granitos e em rochas cristalinas maciças ou pouco fraturadas (PAULO, 2006).

A permeabilidade está entre as características físicas mais importantes condicionantes da migração do radônio no solo, pois, havendo excesso de umidade, os poros podem ficar bloqueados e impedir a migração do radônio. Em solos secos ou com pouca umidade, a migração de radônio pode ocorrer por meio de processos de difusão molecular e fluxo convectivo, sendo que a difusão molecular é o processo de migração de radônio dominante em solos silticos a argilosos, de baixa permeabilidade. Por outro lado, o processo de fluxo convectivo é dominante em solos arenosos, muito permeáveis (ANTONIO *et al.*, 2003).

Uma vez fora do grão mineral, a migração dos isótopos de radônio prossegue por difusão (deslocamento do gás na fração gasosa de um meio poroso), dispersão e transporte através da rocha permeável e do solo. Devido às suas curtas meias-vidas, os isótopos ^{219}Rn e ^{220}Rn possuem migração bastante limitadas, ao passo que o isótopo ^{222}Rn pode migrar a

distâncias consideráveis, atingindo aquíferos e horizontes mais superficiais do solo, podendo exalar-se para a atmosfera (OLIVEIRA, 2008) ou ser dissolvido na solução do solo.

Atividades de radônio em águas superficiais e subterrâneas são variáveis. De forma geral, as águas subterrâneas podem apresentar níveis mais elevados de radônio do que as águas superficiais, principalmente devido à lenta taxa de circulação das águas, à presença de rádio dissolvido e também contido nos sedimentos e rochas do aquífero.

De forma geral, as águas subterrâneas são caracterizadas por um grande desequilíbrio radioativo entre o ^{222}Rn e o ^{226}Ra (IVANOVICH e HARMON, 1992). Apesar do desequilíbrio, relação direta entre as atividades de ^{226}Ra e ^{222}Rn na fase líquida devido às interações água-rocha pode ser possível (BONOTTO, 2004).

A mineração é uma das principais atividades industriais que mais contribuem com a liberação de radônio para o meio e para o elevado potencial em exposições agudas de radônio. Outra importante fonte de emissões ou exposição ao radônio em um projeto de mineração é usina de britagem e beneficiamento, em que são produzidas partículas finas com metais e outros elementos concentrados, que podem ser emitidas para a atmosfera e serem depositadas sobre a vegetação ou recursos hídricos. Os rejeitos dispostos em pilhas nas plantas de mina configuram-se como outra fonte importante de emissão de radônio, à longo prazo.

Nas águas, o radônio em elevadas concentrações pode se tornar um grave problema devido ao fato de que, ao ser desgaseificado, contribui com o aumento da radioatividade nos ambientes *indoors*, implicando em maiores riscos à saúde devido à inalação deste gás.

Devido aos riscos que apresenta para a saúde humana, a Organização Mundial da Saúde descreveu padrões aceitáveis de atividade de radônio e rádio em águas para consumo humano, que equivalem a 1 Bq.L^{-1} , no caso do ^{226}Ra , e 100 Bq.L^{-1} , no caso do ^{222}Rn (WHO, 2006). Os limites aceitáveis para o radônio foram revistos, uma vez que as doses de radônio presente nas águas para consumo humano em sua maior parte são inaladas, ao invés de ingeridas. Nesse caso, a Organização Mundial da Saúde recomenda que o controle da atividade do radônio seja implementado quando a concentração do radônio no ambiente *indoor* ultrapasse 100 Bq.m^{-3} .

Após uma sequência de decaimentos, o radônio dá origem ao polônio. Existem sete isótopos de polônio que ocorrem nas séries de decaimento radioativo: ^{212}Po ($t_{1/2} = 299 \text{ ns}$) e ^{216}Po ($t_{1/2} = 0,145 \text{ s}$), na série do ^{232}Th ; ^{211}Po ($t_{1/2} = 0,516 \text{ s}$) e ^{215}Po ($t_{1/2} = 1,781 \text{ ms}$), na série do ^{235}U e ^{210}Po ($t_{1/2} = 138 \text{ d}$), ^{214}Po ($t_{1/2} = 164 \text{ }\mu\text{s}$) e ^{218}Po ($t_{1/2} = 3,1 \text{ min}$), na série do ^{238}U . Os tempos de meia vida destes isótopos são curtos, o que não lhes permite acumular nos ambientes naturais de forma extensiva.

O ^{210}Po é um emissor alfa e pode estar presente nas águas naturais por meio de deposição atmosférica ou por meio do decaimento *in situ* do ^{210}Pb (tempo de meia vida de 22,3 anos, da série do ^{238}U), proveniente de deposição atmosférica. O ^{210}Po e ^{210}Pb podem ser liberados para a atmosfera através do decaimento do ^{222}Rn , mas estes radionuclídeos também podem acumular-se artificialmente no meio como resultado de atividades antrópicas, tais como a queima de combustíveis fósseis, emissões provenientes de indústrias de fertilizantes e liberação de gases nos escapamento de veículos automóveis (SERT *et al.*, 2011). Uma vez emitidos, o ^{210}Pb e ^{210}Po podem regressar à superfície como resultado da deposição seca ou úmida.

Usinas de energia que realizam a queima de carvão representam uma das principais fontes de radioatividade natural na atmosfera. Por sua propriedade de ser facilmente volatilizado a temperaturas baixas (aproximadamente 70°C), este elemento adquire um papel importante na investigação da contaminação ambiental, particularmente da atmosfera, em ambientes próximos à mineração de carvão e à usinas termelétricas.

2.3 Carvão mineral

O carvão mineral é formado a partir da decomposição anaeróbia de matéria orgânica em condições de elevadas pressão e temperatura e é constituído por material maceral (orgânico) e mineral (inorgânico), sendo que os constituintes inorgânicos mais comuns são os minerais de argila, carbonatos, sulfetos e quartzo (BIZZI *et al.*, 2003).

A avaliação geológico-econômica de jazidas de carvão mineral pode ser realizada por meio de parâmetros geométricos e de qualidade físico-química. No primeiro grupo estão dados como espessura, extensão em área e padrão estrutural. No segundo são avaliadas as características químicas e físico-químicas, como dados de grau de evolução do carvão (*rank*). Segundo estas propriedades, o material carbonífero pode ser classificado em 4 principais ranques, segundo o Ministério de Minas e Energia (BRASIL, 2007):

- Turfa, que apresenta baixo conteúdo carbonífero e constitui um dos primeiros estágios da origem do carvão propriamente, com teor de carbono na ordem de 45%;
- Linhito, com teor de carbono que varia de 60% a 75%;

- Carvão betuminoso (ou hulha), sendo o mais utilizado como combustível, que contém entre 75% e 85% de carbono;
- Antracito, que apresenta um conteúdo carbonífero superior a 90%.

Os carvões brasileiros são classificados como do tipo linhito e sub-betuminoso, geralmente de qualidade baixa e poucas possibilidades de aproveitamento econômico devido ao alto teor de enxofre e cinzas. O carvão presente nas jazidas do Paraná, dos quais destacam-se as jazidas de Figueira e Sapopema, apresenta teor de cinzas variando aproximadamente de 18% a 54% e teor de enxofre variando de 7% a 12% (MINEROPAR, 2001; ANEEL, 2011).

Segundo o Balanço Energético Nacional (EPE, 2013), o carvão contribui com 1,6% da geração de eletricidade no país e, entre os combustíveis fósseis, corresponde à 50% das reservas (BIZZI *et al.*, 2003). Essa aplicação restrita, segundo a ANEEL (2008), é resultante de fatores como a maior facilidade para utilização de fontes hídricas na produção de energia elétrica no país e a baixa qualidade da maior parte do carvão nacional, o que dificulta o seu transporte e afeta o grau de rendimento das usinas termelétricas.

Historicamente, a produção de carvão mineral atravessa dificuldades, principalmente a partir da década de 1.990, quando o setor carbonífero passou a disputar o livre mercado após 60 anos de proteção governamental. A indústria carbonífera declinou principalmente devido à substituição parcial do carvão nacional pelo importado ou pela sua substituição por produtos e formas de geração de energia alternativos (MINEROPAR, 2011).

Recentemente, investimentos na geração térmica de energia no município de Figueira, onde atualmente a mina em atividade no Estado do Paraná está ativa, foram realizados para a repotenciação da termelétrica. Investimentos estão também sendo aplicados para a implantação de sistema de espessamento em lamelas para o beneficiamento do carvão na área, de forma que menos água seja consumida e menos efluente gerado.

Apesar da problemática ambiental, principalmente ao que se refere à emissão de gases estufa e outros poluentes, a adoção de processos de mineração e de uso do carvão com mais atenção ao ambiente e as novas pesquisas sobre criação de tecnologias mais limpas (*clean coal technologies*), com controle de emissão de poluentes mais rigoroso, permitem antever um maior uso desta fonte de combustível na matriz energética do país para os próximos períodos (BIZZI *et al.*, 2003; BRASIL, 2007).

2.3.1 Impactos ambientais associados à extração de carvão mineral

A mineração de carvão, como qualquer atividade de extração mineral, pode ocasionar problemas ambientais de difícil controle nos diversos compartimentos ambientais.

Uma classificação prática para as alterações, efeitos e impactos da atividade de mineração no ambiente, segundo Sánchez (1992), diz respeito à classe do problema gerado durante as etapas de implantação, operação e desativação de uma mina. Entre estas classes de impactos encontram-se os problemas que representam um risco direto à segurança do homem (normalmente decorrentes de acidentes), problemas que acarretam danos à propriedade e outros bens materiais, perda econômica direta, desconforto ambiental, problemas de ordem cultural e estética ou ainda que representam uma ameaça à saúde do homem, como o surgimento de poluição pontual ou difusa das águas, solos e atmosfera.

Pode ser adicionado a estas classes os impactos relacionados à remoção da vegetação nativa, perda de biota e surgimento de alterações geomorfológicas, sendo que este último pode alterar o curso de corpos d' água superficiais e aquíferos, além de causar alterações no processo de recarga das águas subterrâneas.

O solo pode sofrer prejuízos irreparáveis com a alteração de estrutura física devido à remoção da cobertura vegetal, revolvimento e remoção de material, compactação mecânica devido ao intenso fluxo de máquinas. Quimicamente, o solo pode receber carga de contaminantes originados nas atividades de extração e beneficiamento do carvão, especialmente efluentes e rejeitos.

A disposição de resíduos e rejeitos originados durante as etapas de lavra e beneficiamento do carvão, de acordo com Fungaro e Izidoro (2006), é a principal fonte de impactos ambientais em ambiente de mineração, pois podem dar origem à drenagem ácida de mina (DAM), descrita em detalhes posteriormente. Este fenômeno promove a lixiviação de metais tóxicos e uma ampla dispersão dos contaminantes no ambiente (FLUES *et al.*, 2003). Entre os elementos potencialmente tóxicos que podem ser lixiviados e contaminar fontes de águas naturais estão o arsênio, mercúrio, chumbo e urânio. A geração de DAM pode ser acentuada no caso do carvão paranaense, com elevados teores de enxofre.

Os efluentes da mineração de carvão, além de contaminantes comuns da mineração de minerais metálicos, podem conter ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{238}U (USEPA, 1995). Devido à longa meia vida do ^{230}Th , precursor do ^{226}Ra , pilhas de rejeito constituem uma fonte prolongada deste radionuclídeo (LANDA, 2003).

Entre os poluentes liberados para a atmosfera, além de elementos potencialmente tóxicos, estão ácidos, compostos orgânicos aromáticos polinucleares com elevada persistência e gases poluentes sendo que, segundo Baird (2002), os mais críticos pelo volume lançado e pela toxicidade são o monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e de enxofre e material particulado. Pode haver também emissão de radionuclídeos, em especial o gás radônio, devido ao conteúdo de radionuclídeos associados ao carvão.

Dessa forma, a queima do carvão para geração de eletricidade é outra importante via de liberação de radionuclídeos para o ambiente. Nas usinas termelétricas, a combustão do carvão é realizada em fornos em 1.700°C e, dependendo do sistema de controle das emissões, uma proporção das cinzas volantes e dos gases é liberada para a atmosfera. O montante de radionuclídeos naturais emitidos para a atmosfera a partir de uma usina termelétrica depende de um alguns fatores, tais como as concentrações no carvão, o teor em cinzas do carvão, a temperatura da combustão, a separação entre cinzas residuais e cinzas volantes e a eficiência do controle de emissão (DELFANTI *et al.*, 1999; SERT *et al.*, 2011).

Baxter (1993) relatou que, tipicamente, a geração de um gigawatt-elétrico (GWe) pela queima de carvão resulta na liberação de cinzas e gases com cerca de 109 a 1.011 Bq.ano⁻¹ de ambos ²²⁰Rn e ²²²Rn e 108 a 1.010 Bq.ano⁻¹ de ²¹⁰Pb, ²¹⁰Po, ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²³²Th e ²³⁸U.

Inalação, ingestão e radiação externa são as principais vias de exposição humana aos radionuclídeos, embora a absorção de alguns compostos solúveis através da pele pode ser possível. A inalação de compostos insolúveis, tais como UO₂ e U₃O₈, pode levar a deposição destes nos pulmões com uma permanência que pode durar longos períodos. Compostos solúveis de urânio, quando ingeridos, podem entrar na corrente sanguínea e, eventualmente, atingir os rins e outros órgãos internos (VEIGA *et al.*, 1998). A fração de urânio absorvido no sangue é geralmente maior para o urânio inalado do que para o ingerido e essa relação depende do tamanho da partícula. Para algumas formas solúveis, mais de 20% do material inalado pode ser absorvido no sangue. Do urânio absorvido no sangue, cerca de 70% é filtrado pelos rins e excretado na urina (MKANDAWIRE, 2013).

O desenvolvimento do câncer pode ocorrer anos após a exposição, sendo que a probabilidade de desenvolvimento de um câncer induzido por radiação aumenta com o aumento da ingestão de urânio. A Organização Mundial da Saúde recomenda que a exposição à radiação devido ao urânio não deve exceder mais que 1 mSv por ano (WHO, 2001). Em circunstâncias especiais, uma dose efetiva de até 5 mSv em um ano é permitida caso a dose média ao longo dos cinco anos consecutivos não exceder 1 mSv por ano.

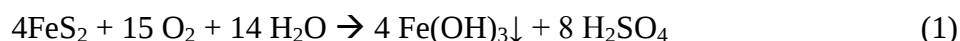
Uma das principais fontes de exposição aos radionuclídeos e que contribui à exposição ocupacional é a mineração subterrânea, uma vez que o material particulado de minério contém membros da série de decaimento natural do U e Th, além do gás radônio. Veiga *et al.* (2004) encontraram na mina subterrânea em Figueira, no Paraná, estimativas de dose de exposição ao radônio cerca de 30 vezes maior do que a dose média mundial.

2.3.2 Drenagem ácida de mina

Oxidação de sulfetos minerais por processos naturais, juntamente com reações de minerais nas rochas os quais são expostos ao ar e à água, dão origem à drenagem ácida de mina (DAM). Este processo por ser acelerado por atividades envolvendo escavação de rocha com minerais de sulfetos, devido ao aumento da exposição destes ao ar, água e microrganismos.

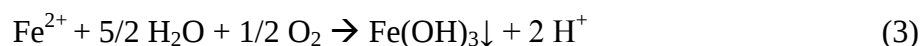
De forma geral, os principais minerais de sulfeto que ocorrem em carvão betuminoso são a pirita (FeS_2) e a marcassita (FeS_2), sendo que a pirrotita (FeS), arsenopirita (FeAsS), calcopirita (CuFeS_2) e outros minerais de sulfeto contendo Fe, Cu, As, Sb, Bi, Se e Mo podem também produzir soluções ácidas, porém estes não são comuns nos horizontes de carvão (BERGHORN e HUNZEKER, 2001).

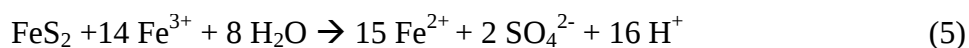
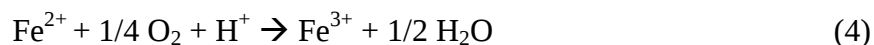
A pirita é o principal responsável pela geração de DAM. A reação global pode ser escrita como:



A solução produzida a partir do processo de oxidação pode ser neutra à ácida, com ou sem metais tóxicos dissolvidos, mas sempre contém sulfato (WOLKERSDORFER, 2008).

Soluções de drenagem ácida de mina comumente apresentam pH abaixo de 3 e agem como lixivantes efetivos de metais e radionuclídeos em ambiente de mineração. As reações químicas e bioquímicas que resultam na formação de efluentes ácidos podem ser representados pela sequencia de reações (AL-HASHIMI *et al.*, 1996):





A primeira reação inclui a oxidação da pirita sólida pelo oxigênio. O enxofre é oxidado a sulfato (SO_4^{2-}) e o ferro ferroso (Fe^{2+}) é liberado. Dois moles de acidez (H^+) são gerados para cada mol de pirita oxidada (3).

Os metais são liberados durante as fases iniciais de oxidação da pirita. Estes podem combinar-se com materiais alcalinos, que estão presentes na rocha hospedeira ou que são frequentemente adicionados aos rejeitos, e formarem precipitados metálicos na solução (3).

Com o avançar das reações (4), com o decréscimo do pH, os precipitados metálicos podem voltar para a solução quando a alcalinidade disponível nos rejeitos e na solução se esgota. Essa reação consome um mol de acidez. Algumas espécies de bactérias aumentam a taxa de oxidação de ferro ferroso para férrico. A taxa desta reação é dependente do pH, com uma velocidade lenta sob condições ácidas (em pH 2-3) quando não há bactérias presentes e várias ordens de magnitude mais rápida em valores de pH próximo de 5. Esta reação geralmente determina a taxa global da geração da DAM (AL-HASHIMI *et al.*, 1996).

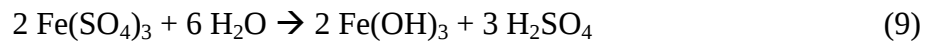
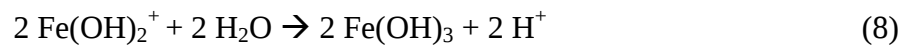
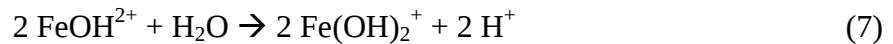
A formação de precipitado de hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) é dependente do pH (AL-HASHIMI *et al.*, 1996). Em valores de pH próximos ou inferiores a 2-3, a hidrólise praticamente não ocorre. A concentração de Fe^{3+} aumenta no meio, servindo de agente oxidante para a pirita (5). Assim, nesta etapa, o ferro férrico (Fe^{3+}), que foi gerado anteriormente, é o agente oxidante para pirita, sendo uma etapa cíclica e autorregulada que ocorre muito rapidamente até que o ferro férrico ou a pirita se tornem esgotados.

O produto final é o ferro na forma solúvel (Fe^{2+}) ou sólida ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) e a composição do precipitado ou da solução dependem principalmente do pH (KÜSEL, 2003), pois em condições de baixo pH a solubilidade do ferro férrico aumenta, assim como sua disponibilidade como agente oxidante. A composição do precipitado depende também do Eh, da capacidade tamponante da solução e do teor de matéria orgânica dissolvida em solução.

A oxidação do íon ferroso é muitas vezes considerado o passo limitante na oxidação química durante a formação da DAM (AL-HASHIMI *et al.*, 1996) e o processo pode aumentar várias ordens de grandeza devido à atividade bacteriana. Apesar das drenagens ácidas de minas serem conhecidas pela sua toxicidade para organismos aquáticos, elas são também conhecidas por conter abundante vida microbiana. Duas espécies de bactérias

principais envolvidas nesse processo são a *Acidithiobacillus thiooxidans*, que oxida enxofre, e *Acidithiobacillus ferroxidans*, capaz de oxidar ferro (FRANCIS, 1990; SILVA *et al.*, 2011).

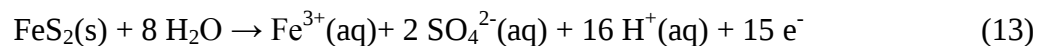
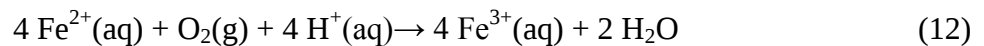
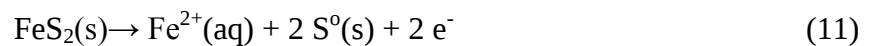
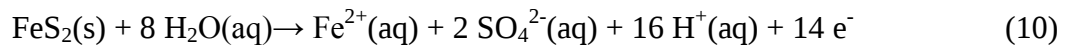
Na ausência de bactérias, Fe^{3+} não é produzido a um ritmo significativo ($\text{pH} < 4$) ou é tão insolúvel que sua forma dissolvida é relativamente inexpressiva como um oxidante de pirita ($\text{pH} > 4$). Após a oxidação do ferro, este tende a sofrer hidrólise em solução de acordo com as reações:



Estas reações, descritas por Al-Hashimi *et al.* (1996), levam a um aumento da formação de ácido no ambiente, sendo que a oxidação da pirita e a hidrólise de íons férricos são os principais mecanismos de geração de drenagem ácida.

Em pH ácido, a velocidade da oxidação da pirita por Fe^{3+} é maior do que pelo O_2 . Outros fatores determinam a taxa de geração DAM além da atividade bacteriana e do pH, como a área de superfície do mineral, a temperatura e concentração de O_2 na solução.

Outra explicação para a geração de DAM sugere a oxidação de pirita na ausência de O_2 , segundo duas vias que podem produzir S^0 ou SO_4^{2-} , dependendo do potencial eletroquímico do meio (AL-HASHIMI *et al.*, 1996). As reações a seguir representam as semi-reações de oxidação da pirita pelo processo anaeróbico, também conhecido como eletroquímico:



O Fe^{3+} pode ser o principal oxidante da pirita. Embora a concentração de O_2 no meio possa controlar a semirreação descrita em (12), os principais passos determinantes da velocidade de reação não precisam envolver O_2 . Assim, apesar do O_2 não ser consumido diretamente na etapa da oxidação da pirita, ele é necessário para a regeneração do Fe^{3+} para o ciclo de oxidação prosseguir.

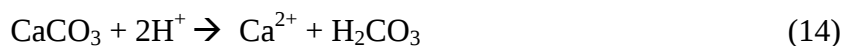
Dessa forma, o grau de aeração da solução pode interferir na taxa de geração de DAM, uma vez que o O₂ atmosférico é necessário para a oxidação direta de pirita e para a regeneração do Fe³⁺. Em águas pouco aeradas e oxigenadas e, conseqüentemente, pobres em Fe³⁺, a oxidação da pirita pode ocorrer lentamente, e isso pode ser espelhado no pH menos ácido de amostras de soluções.

Em águas aeradas mas com pH menos ácido, a taxa da oxidação da pirita por O₂ é lenta e a concentração de Fe³⁺ é limitada pela baixa solubilidade do Fe(OH)₃. Em ambientes com elevada acidez, o Fe³⁺ se torna cada vez mais solúvel e pode oxidar rapidamente a pirita. Portanto, as condições ótimas para esta reação ocorrer referem-se à aeração e oxigenação da água e pH ácido.

A oxidação do ferro e a geração de DAM consome um mol de acidez. Se nas amostras de efluentes de uma mina de carvão houver uma abundância de ferro ferroso (Fe²⁺) dissolvido, pode ser um indicativo de que as reações químicas estão no caminho intermediário na oxidação da pirita.

Além das reações que tornam o meio ácido, pode ocorrer a dissolução de minerais carbonatados que consomem H⁺ e neutralizam a acidez. Se a água que flui em contato com a pirita for alcalina, as reações descritas anteriormente podem ser inibidas de modo que pouca ou nenhuma DAM é produzida. Uma vez formada a DAM, sua interação com materiais alcalinos pode, ao neutralizar a acidez, promover a remoção de Fe, Al e outros metais. Assim, a água com elevado teor de sulfato e baixo teor de ferro pode ser indicativo de DAM gerada previamente e controlada com o passar do tempo (BERGHORN e HUNZEKER, 2001).

Calcita e dolomita são os principais minerais que fornecem alcalinidade nas águas superficiais e subterrâneas e podem ocorrer próximas aos horizontes de carvão. A reação inicial com uma solução ácida pode ser descrita como:



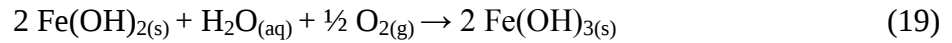
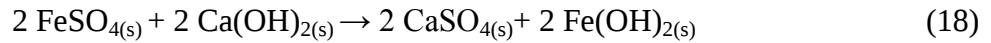
Em mais detalhes, a DAM esgota a capacidade de tamponamento da água, neutralizando os íons carbonato e bicarbonato para formar ácido carbônico (H₂CO₃):



O H_2CO_3 pode decompor-se parcialmente e passar a fazer parte da fase gasosa da solução:

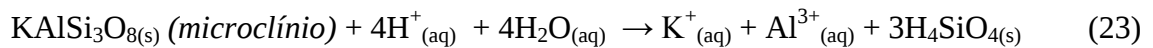
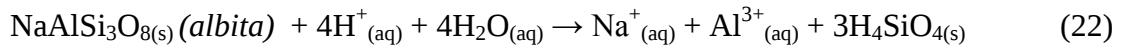
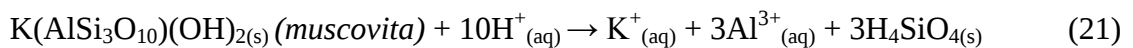
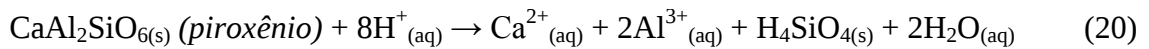


Nas minas de carvão em que o uso de adição de óxido de cálcio aos resíduos durante seu acondicionamento nas pilhas é realizada, as reações de controle do pH e da neutralização da solução ácida podem ser descritas como a seguir (MELLO *et al.*, 2014):



Hidróxido de cálcio pode remover o sulfato ferroso (18), produzindo hidróxido ferroso solúvel que, na presença de oxigênio dissolvido, pode ser oxidado a hidróxido férrico insolúvel (19). Junto com o hidróxido férrico, pode haver a precipitação de outros metais. Em medições e monitoramento do pH pode não ser detectada a DAM em fluxos de água em contato com carbonatos dissolvidos, uma vez que este parâmetro apenas indica a concentração de íons H^+ (MKANDAWIRE, 2013).

Reações de hidrólise de minerais contendo Si presentes nas rochas também podem neutralizar a acidez (MELLO *et al.*, 2014), apesar destes decomporem-se mais lentamente do que os carbonatos e serem minimamente efetivos no controle da geração da DAM:



As reações de oxidação da pirita são ilimitadas em condições atmosféricas, ao passo que as reações de neutralização da DAM são limitadas pela solubilidade dos carbonatos.

2.3.3 Radioatividade associada ao carvão mineral

O estudo dos modos de ocorrência de elementos químicos em carvão é de grande importância para a determinação das condições de sua formação e também para a simulação do comportamento de elementos químicos durante a combustão de carvão em usinas termelétricas.

No caso do urânio, seus modos de ocorrência em carvão têm sido investigados há mais de meio século. Entre as décadas de 1.940 e 1.950, os depósitos de carvão foram estudados amplamente por interesses da indústria nuclear em descobrir fontes de urânio. Subsequentemente, atenção para as formas de ocorrência de urânio em carvão foi direcionada devido ao potencial de periculosidade radioecológico associado com a utilização do carvão na geração de energia (ARBUZOV *et al.*, 2012). A geoquímica de tório em carvão tem sido estudada em menor escala devido ao seu baixo conteúdo nessa matriz e à uma baixa demanda para este elemento na indústria.

Todos os combustíveis fósseis contêm níveis naturais destes isótopos e de seus precursores e produtos de decaimento. Carvões contêm níveis aproximados de 12 a 24 Bq.kg⁻¹ de ²³⁸U e 12 a 17 Bq.kg⁻¹ de ²³²Th (FLUES *et al.*, 2006). Segundo a UNSCEAR (2010), as concentrações médias de ⁴⁰K, ²³⁸U e ²³²Th em carvão mineral são estimadas em 50, 20 e 20 Bq.kg⁻¹, respectivamente, baseado em análises de carvão coletados em 15 países.

Emirhan e Ozben (2009) encontraram atividades de ²²⁶Ra, ²³²Th e ⁴⁰K que variaram de 13 a 164, 13 a 215 e 344 e 1.100 Bq.kg⁻¹, respectivamente, em amostras de carvão provenientes de uma mina na Turquia.

Balogun *et al.* (2003) encontraram em amostras de carvão betuminoso na Nigéria valores de radioatividade da ordem de 404.16 ± 23.44 Bq.kg⁻¹, somando-se atividades do ²¹⁴Bi, ²¹⁴Pb, ²³⁸U, ²⁰⁸Tl, ²²⁸Ac, ²³²Th e ⁴⁰K. Desse total, os resíduos de carvão (rejeito) contribuíram com cerca de 49,5% da radioatividade total gerada na mina, representando a maior contribuição. O carvão propriamente contribuiu apenas 5,5%.

Alguns carvões contêm concentrações mais elevadas de urânio, como é o caso do carvão no município de Figueira. Flues *et al.* (2006) encontraram, em amostras coletadas na região, concentrações de ²³⁸U que variaram de 813 à 2.609 Bq.kg⁻¹ e de 22 à 40 Bq.kg⁻¹ para o ²³²Th. Os pesquisadores concluíram que a combustão do carvão na termelétrica aumenta a concentração natural dos radionuclídeos no material particulado por um fator de 5 a 10 vezes.

Campaner (2013) concluiu que o carvão e as cinzas de Figueira apresentaram elevadas concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra e ^{210}Pb . A pesquisadora encontrou, no solo superficial (0-2 cm), atividades dos radionuclídeos que variaram de 36 a 138 Bq.kg^{-1} para o ^{238}U , com média de $55 \pm 16 \text{ Bq.kg}^{-1}$, de 35.2 a 122 Bq.kg^{-1} para o ^{226}Ra , com média de $49 \pm 13 \text{ Bq.kg}^{-1}$, de 52.4 a 174 Bq.kg^{-1} para o ^{210}Pb , com média de $87 \pm 21 \text{ Bq.kg}^{-1}$ e de 120 a 563 Bq.kg^{-1} para o ^{40}K , com média de $443 \pm 222 \text{ Bq.kg}^{-1}$, tendo sido verificada uma diminuição das concentrações com a profundidade do solo, exceto para o ^{40}K .

Moore (1954) investigou a absorção de U em solução por alguns materiais (carvão sub betuminoso, carvão betuminoso, xisto, grafite, bentonita, calcita, rocha fosfática, madeira, turfa, lignina, entre outros) e concluiu que carvões sub betuminoso são os mais efetivos em absorver este elemento, seguido por rocha fosfática, lignina e turfa. Aproximadamente 99.9% do U em solução foi removido por carvão sub betuminoso.

Experimentos sugerem que a absorção de U por carvão sub betuminoso é um processo irreversível. Neste caso, a superfície específica não é uma propriedade determinante para a afinidade do material para com o U e possivelmente o U é precipitado em solução como um composto metalo-orgânico. Quando o carvão é transformado até material betuminoso, as reações envolvidas podem destruir os compostos orgânicos responsáveis por fixar o U, o que é refletido nos menores níveis de absorção de U pelos carvões de alto nível (MOORE, 1954).

Nos horizontes de carvão, o urânio pode acumular-se como resultado da sorção em matéria orgânica e também como um constituinte de material clastogênico (ARBUZOV *et al.*, 2012).

2.3.4 Fatores que controlam a absorção de urânio pelo carvão mineral

Alguns fatores podem influenciar a absorção de U pelos materiais, como a área superficial de absorção, processos de trocas iônicas, redução química, mudanças no pH e a formação de compostos metalo-orgânicos.

2.3.4.1 Matéria orgânica

Um longo período de investigação sobre urânio e tório em carvões resultou em dados, por vezes conflitantes, sobre as formas de ocorrência destes elementos em carvões de diferentes tipos. Foi estabelecido apenas a ideia geral de que o U está principalmente associado com a matéria orgânica: carvões com o conteúdo de U abaixo do valor de

abundância crustal são caracterizados principalmente pela forma mineral de ocorrência, enquanto que o urânio presente em concentrações mais elevadas está relacionado com a matéria orgânica (ARBUZOV *et al.*, 2012).

Na matéria orgânica carbonífera, o urânio pode ocorrer tanto sob a forma de complexos organometálicos e no estado adsorvido como também na forma de mineral traço autogênico, sendo que as principais espécies que formam minerais de aluminossilicato, silicato e carbonato (caulinita, hidromicas, siderita, etc.) não desempenham um papel significativo na concentração de U e Th em carvão (ARBUZOV *et al.*, 2012).

O estudo integrado das formas de ocorrência de U e Th em carvões e turfas demonstrou que a matéria orgânica desempenha um papel importante na concentração destes radionuclídeos em todos os tipos de carvão, sob distintos aspectos. Nas fases iniciais de formação da turfa e dos carvões marrons, a maior porção de U e Th acumula-se sob a forma adsorvida e na forma de complexos húmicos fortes com a matéria orgânica. Com o progresso da formação do carvão, as formas de ocorrência de U e Th variam por conta da alteração da estrutura da matéria orgânica, sendo que a forma mineral de ocorrência do urânio também desempenha papel importante na concentração deste elemento nos carvões, principalmente devido aos minerais acessórios recém formados (uraninita, cofinita, zircão, monazita, apatita, xenotima) (ARBUZOV *et al.*, 2012).

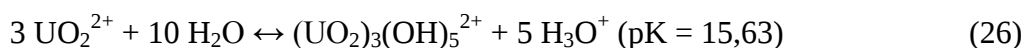
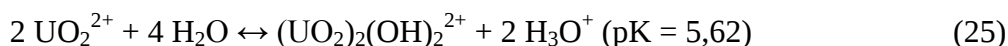
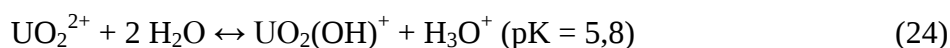
Doi *et al.* (1975) estudaram a mineralização de urânio em depósitos sedimentares no Japão, em que o urânio ocorre como cofinita ($\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e uraninita (UO_2) e com a pirita como o mineral acessório mais comum. Os autores concluíram, tal como Moore (1954), que quanto menos transformada a matéria orgânica, maior é a afinidade para fixação de urânio a partir de soluções uraníferas. Entre as substâncias que contribuem em grande parte para a absorção de urânio estão os ácidos húmicos. Além do mais, a matéria rica em carbono não apenas adsorve urânio, mas atua como uma fonte secundária de urânio para águas.

2.3.4.2 pH e Eh

A formação de complexos, as reações de precipitação e a adsorção/dessorção do urânio em solução dependem de uma série de fatores, tais como: pH do sistema, concentração e tipo da espécie orgânica e inorgânica dos ligantes e agentes quelantes, estado redox das espécies de urânio e do meio, reações cinéticas de especiação do urânio e taxa de mistura e circulação das águas (LANGMUIR, 1978). Estas relações contribuem para a química do urânio em materiais carboníferos.

Uma vez que a obtenção de todas as informações é quase impossível, o pH e o Eh são os parâmetros mais comumente utilizados para o entendimento dos processos de mobilização do urânio nas águas naturais e explicam quase todas as variações deste elemento (GIBLIN *et al.*, 1981), o que foi corroborado inicialmente por Langmuir (1978), que demonstrou que a solubilidade do urânio é controlada pelo pH e Eh.

Em pH ácido, abaixo de 2,5, o urânio é solubilizado na forma de UO_2^{2+} . Em pH intermediário a básico, em presença de carbonato, o urânio pode reagir formando um complexo estável de uranil-carbonato. Em pH mais elevado, os produtos da hidrólise incluem $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ e $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^{2+}$ (GRANDSTAFF, 1976; HU *et al.*, 1996), conforme as reações abaixo:



Complexos de urânio com hidroxilas podem ser formados quando se aumenta o pH de um valor ácido para neutro na solução. A proporção relativa das espécies pode ser determinada pelo pH e pela concentração total de urânio (HU *et al.*, 1996).

O efeito do pH na sorção de urânio pode ser atribuído a mecanismos como a interação eletrostática, complexação e troca iônica. À medida que o pH diminui, o aumento das características de carga positiva e de prótons na superfície do carbono pode desfavorecer a adsorção do elemento. Por outro lado, à medida que o pH aumenta, a superfície do adsorvente torna-se mais negativamente carregada e, portanto, a adsorção de espécies carregadas positivamente é favorecida (PARAB *et al.*, 2005).

O potencial redox pode exercer um papel essencial na química do urânio em solução. Sabe-se que a solubilidade da forma hexavalente do urânio é maior que a da forma tetravalente. Quando, por meio das mudanças do potencial redox do meio, a forma hexavalente do urânio é reduzida para a tetravalente, pode ocorrer a precipitação do elemento.

A formação de depósitos de urânio pelas mudanças de Eh do meio pode ser possível através da lixiviação, redução e precipitação e, posteriormente, a presença de materiais absorventes, como os carbonáceos, que podem concentrar o elemento, especialmente nos primeiros estágios de sua mineralização (DOI *et al.*, 1975).

2.3.4.3 Formação de complexos, adsorção e troca iônica

O transporte de urânio em fase aquosa é fortemente influenciado pelo entorno e conteúdo da solução. As águas naturais são misturas heterogêneas formadas por gases, soluções diluídas e sólidos (em suspensão, dissolvidos, voláteis) de variados diâmetros, os quais participam no controle da geoquímica dos elementos dissolvidos. Muitas espécies naturais presentes nas águas podem complexar fortemente o urânio, controlando sua mobilidade no meio aquoso, como argilas e óxidos e hidróxidos de metais, com propriedades sortivas.

A adsorção é um importante mecanismo de remoção que controla a concentração de urânio nas águas subterrâneas (PRIKRYL *et al.*, 2001). No entanto, a dependência das propriedades relacionadas à sorção em solução aquosa (por exemplo, pH, Eh, concentração total de urânio, força iônica e a presença de ligantes complexantes) e as características de sorção em materiais (por exemplo, as composições dos minerais e a área de superfície) faz com que a previsão de retenção de urânio seja dificultada (PRIKRYL *et al.*, 2001).

De forma geral, a sorção de urânio em materiais geológicos nas águas naturais tipicamente aumenta com o aumento do pH acima da região neutra, enquanto em sistema equilibrado com ar, uma diminuição significativa de sorção acima de pH 7 ocorre, devido a complexação como urânio-carbonato (ZIELINSKI e MEIER, 1988).

Entre sorventes comuns estão minerais de argila, como a Montmorillonita e a caulinita, que têm uma capacidade de absorção elevada devido às elevadas área superficial, porosidade e capacidade expansiva e também devido às cargas negativas e positivas presentes nas partículas destes minerais. Doi *et al.* (1975) encontraram uma correlação positiva entre o teor de calcita e a intensidade da radioatividade, indicando possivelmente a substituição do urânio por cálcio na estrutura da calcita. Outros elementos, como Mg, Mn, Th, Ra, Pb e Ba podem se comportar de maneira semelhante.

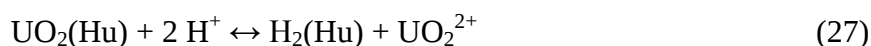
Arnold *et al.* (1998) demonstraram que a sorção de urânio sobre diversas superfícies materiais teve o seu máximo na faixa de pH neutro e que a quantidade máxima de urânio sorvido sobre cada mineral era distinta e foi de 48% do urânio adicionado inicialmente para o caso do quartzo, 58% para a albita, 70% para muscovita e clorita e de 97% para o filito.

O ferro, em ambas as formas solúvel ou insolúvel, exerce um controle significativo sobre a mobilidade do urânio nas águas naturais. A absorção e co-precipitação de urânio por e com a limonita (hidróxido férrico de fórmula $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) indica uma tendência similar ao da matéria carbonácea e ocorre geralmente em zonas oxidadas do depósito ou em áreas de

afloramento. A absorção de urânio pela limonita decresce gradualmente com a alteração da limonita para hematita (Fe_2O_3) (DOI *et al.*, 1975).

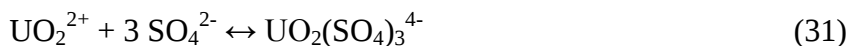
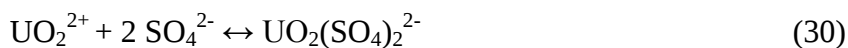
Ho e Miller (1985) demonstraram, qualitativamente, que a presença de ácido húmico aumenta a adsorção de urânio em partículas de hematita em baixo pH e em baixa concentração de ácido húmico. À medida que o pH da solução e da concentração de ácido húmico aumentam, a formação de complexo com o ácido húmico livre tende a manter o urânio adsorvido. Essa propriedade de adsorção do urânio em (hidr)óxido de ferro amorfo poderia ser utilizada para contenção e descontaminação *in situ* de U(VI) presente nos efluentes das minerações, prevenindo-se a contaminação das águas subterrâneas.

Troca iônica por H^+ pode ocorrer e explica a lixiviação de urânio a partir da turfa por soluções ácidas (pH 1,5), que ocorre facilmente. As reações a seguir descrevem o mecanismo de troca iônica do hidrogênio pelo urânio, em que o Hu refere-se às substâncias húmicas e material orgânico geral presentes na turfa (ZIELINSKI e MEIER, 1988):

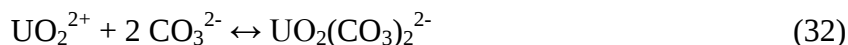


Os ácidos fúlvicos e húmicos, ligantes orgânicos, e produtos de decomposição de resíduos orgânicos contêm misturas complexas de compostos orgânicos oxigenados. As substâncias húmicas têm uma capacidade de troca iônica devido principalmente aos grupos carboxila e hidroxila fenólica e podem formar complexos solúveis e insolúveis com metais em solução. Os orgânicos do solo são geralmente compostos por aminoácidos, polissacarídeos, compostos aromáticos polifuncionais e porfirinas (FRANCIS, 1990).

Após a substituição iônica, pode ocorrer a formação de complexos do urânio com sulfato:



Entretanto, a espécie complexante mais importante é o carbonato, derivado do CO_2 presente na atmosfera e também nos minerais, por meio da reação (ZIELINSKI e MEIER, 1988):



Se numa solução existir espécies de CO_3^{2-} dissolvidas suficientes para a formação de complexos estáveis com íons uranilas, o urânio pode ser lixiviado e, conforme o pH aumenta, a quantidade de carbonato suficiente para complexar o urânio diminui.

2.3.4.4 Ação de microrganismos

Microrganismos presentes na natureza têm sido reconhecidos por sua capacidade de realizar transformações químicas de compostos orgânicos e inorgânicos. A atividade microbiana pode ter um efeito significativo sobre a dissolução ou precipitação de metais tóxicos e radionuclídeos, colaborando com a estabilização ou a mobilização destes.

A taxa e a extensão da atividade microbiana na transformação de metais depende da forma em que o metal ocorre (por exemplo, nas formas elementar, de óxido, de sulfeto, iônica, de complexos orgânico e inorgânico ou organometálico), da concentração de nutrientes (principalmente carbono, nitrogênio, fósforo), da disponibilidade de doadores e da presença de receptores de elétrons, bem como de fatores ambientais (pH, Eh, temperatura, umidade) (FRANCIS, 1990).

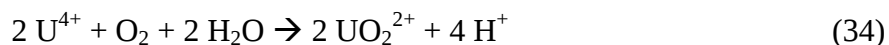
A atividade microbiana é capaz de afetar as condições redox do meio e, por conseguinte, o equilíbrio químico das soluções. A mobilidade das formas solúveis de complexos metálico-orgânicos e de elementos radioativos no meio depende de suas estabilidades biológicas. A atividade microbiana pode causar a solubilização e lixiviação de complexos de radionuclídeos com matéria orgânica.

O papel de algumas bactérias na oxidação de elementos radioativos está bem estabelecido. No que se relaciona ao urânio, a oxidação de seus óxidos ao ar é uma reação muito lenta, diferente do que ocorre em meio aquoso (GRANDSTAFF, 1976), onde pode ser catalisada pela ação de bactérias, em especial das *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

O papel do *Acidithiobacillus ferrooxidans* na extração de urânio em minérios é indireto e se deve à oxidação do sulfato férrico e do solvente ácido sulfúrico (FRANCIS, 1990). A seguinte reação descreve o envolvimento indireto do ferro na oxidação do urânio:



A reação pode se processar sem a presença do ferro como carregador de elétrons:



Sob condições anaeróbias, comuns na maioria dos locais de despejo de resíduos, os compostos orgânicos podem provocar a dissolução dos óxidos de metais a partir de sua redução (FRANCIS, 1990). Esta redução pode influenciar na solubilidade e especiação de metais e radionuclídeos. Por exemplo, óxidos de Fe(III), quando reduzidos a íons divalentes, exibem um aumento da solubilidade em várias ordens de magnitude.

A dissolução dos óxidos metálicos pelos microrganismos pode ser por ação direta ou indireta. A ação direta envolve a redução e dissolução por ação enzimática, em que o óxido é utilizado como receptor de elétrons. A ação indireta envolve a dissolução devido à produção de metabólitos, tais como ácidos e agentes quelantes orgânicos, que por sua vez promovem o abaixamento do pH da solução (FRANCIS, 1990). Os metabólitos dos microrganismos, assim como comunidades de biofilme, podem também atuar como agentes complexantes para o urânio e contribuir com sua especiação em solução (ARNOLD *et al.*, 2011).

A redução microbiana de sulfato de metais e radionuclídeos presente em resíduos tóxicos pode resultar na formação de sulfetos metálicos, cuja maior parte exibem baixa solubilidade em meio aquoso. West *et al.* (1989) notaram que a imobilização do urânio nas reservas em Poços de Caldas foi devido a precipitação de urânio face a sua redução, tendo sido atribuída como resultado de atividades de bactérias sulfato-redutoras.

2.4 Biomonitoramento

Conforme discutido, os principais impactos ambientais originados durante as etapas de lavra e beneficiamento do carvão decorrem da disposição dos rejeitos em pilhas que dão origem à DAM. Não somente a dispersão de metais tóxicos pode ocorrer no meio, mas radionuclídeos podem ser lixiviados e percorrer diversos caminhos até atingirem as águas naturais, atmosfera e solos.

Além das atividades de extração e beneficiamento do carvão, uma outra fonte que contribui com a dispersão de radionuclídeos para o meio, especialmente o polônio e radônio, é a queima do carvão, propriamente, para geração de energia elétrica, uma vez que uma parcela das cinzas e gases é liberada para a atmosfera (BAXTER, 1993).

Para a avaliação da deposição atmosférica de metais tóxicos e radionuclídeos, líquens têm sido utilizados como biomonitoradores e, por abordagem semelhante, algumas espécies de plantas têm sido utilizadas como biomonitoradores para a avaliação da contaminação do solo.

2.4.1 Líquens como indicadores da contaminação da atmosfera por radionuclídeos

Líquens têm sido reconhecidos como bioindicadores eficazes, para contaminação atmosférica por radionuclídeos e metais tóxicos de origem natural ou artificial (STEINNES e NJASTAD, 1993;. BARGAGLI *et al.*, 1995; BERG *et al.*, 1995; NIFONTOVA, 1995; STEINNES, 1995; DELFANTI *et al.*, 1999; HEINRICH *et al.*, 1999; FERNANDEZ *et al.*, 2000;. GENONI *et al.*, 2000;. JERAN e JACIMOVIC, 2001; CONTI e CECCHETTI, 2001; FIGUEIRA *et al.*, 2002; KIRCHNER e DAILLANT, 2002; GOLUBEV *et al.*, 2005; SERT *et al.*, 2011), presentes no material particulado atmosférico.

Estes organismos são formados pela simbiose entre um fungo e uma ou mais algas (VILLAROUCO *et al.*, 2007) e obtêm nutrientes a partir de partículas da atmosfera que penetram em seu talo. O principal mecanismo de acumulação de radionuclídeos pelos líquens é devido à deposição seca ou úmida (GOLUBEV *et al.*, 2005), assumindo-se, portanto, que os elementos por eles absorvidos representam uma fração da composição química da atmosfera (DI LELLA *et al.*, 2003; ALENCAR, 2008).

Além de absorver os metais e radionuclídeos em suas estruturas, as substâncias presentes na atmosfera podem modificar a incidência de líquens em determinada região e acarretar mudanças morfológicas, como aparecimento de manchas arredondadas, verde claras ou avermelhadas, uma vez que seu organismo reage prontamente às modificações da qualidade do ar (LEONARDO, 2011).

A habilidade de acumulação de radionuclídeos pelos líquens é conhecida e foi documentada por algumas pesquisas realizadas em áreas próximas à indústrias, mineração de urânio, termelétricas ou áreas de elevada radioatividade natural (BECKETT *et al.*, 1982; NIFONTOVA, 1995; HEINRICH *et al.*, 1999; JERAN e JACIMOVIC, 2001; KIRCHNER e DAILLANT, 2002; DI LELLA *et al.*, 2003; TSIKRITZIS *et al.*, 2003; LOPPI *et al.*, 2003; UGUR *et al.*, 2004; GOLUBEV *et al.*, 2005; SERT *et al.*, 2011; BELIVERMIS e ÇOTUK, 2010).

No Brasil, algumas pesquisas relataram a eficiência de líquens como bioindicadores da contaminação do ar por radionuclídeos: Alencar (2008), no Estado de São Paulo, em área de

produção de fertilizantes, Martins *et al.* (2008), em área afetada por uma termoeletrônica no Rio Grande do Sul, Leonardo *et al.* (2011), em área próxima à uma indústria de Pb e Sn no Estado de São Paulo e Leonardo *et al.* (2013), em área de indústrias de fertilizantes.

A aplicação desse método de monitoramento em área de extração, beneficiamento e queima de carvão se faz atrativa, uma vez que o uso de líquen como bioindicador apresenta algumas vantagens em relação aos métodos convencionais de monitoramento, pois propiciam informações de acumulação contínua dos elementos radioativos, integradas ao longo do tempo, ao passo que a amostragem de ar e água de chuva fornecem informações instantâneas ou referentes a um intervalo de tempo correspondente ao tempo de amostragem (ALENCAR, 2008).

2.4.2 Acumulação de radionuclídeos por plantas e fator de transferência

Uma das principais vias de exposição dos radionuclídeos para a população, além da ingestão de água, é por meio da ingestão de alimentos. O índice mais comumente utilizado nos modelos para estimar-se o transporte de radionuclídeos e outros elementos e seu acúmulo por vegetais é o fator de bioconcentração ou de transferência (F.T.), definido como sendo a razão entre a concentração da espécie química investigada nas plantas (A_m = atividade ou concentração na matéria orgânica em peso seco) e no solo (A_s = atividade ou concentração no solo em peso seco), de acordo com a Equação 1:

$$F.T. = A_m \times A_s^{-1} \quad (\text{Eq. 1})$$

Esta razão descreve a quantidade do elemento que poderá ser absorvido por uma planta a partir de seu substrato, sob condições de equilíbrio (SHEPPARD *et al.*, 2005), assumindo-se que esta acumulação é diretamente proporcional à concentração do elemento no solo e que os valores de F.T. são lineares. O peso seco foi selecionado para reduzir a incerteza do fator, salvo em caso de análise de frutas. Para a coleta do solo assumiu-se uma profundidade de 20 cm, exceto em caso de análise em gramíneas, cuja profundidade deve ser de 10 cm (IAEA, 2010).

A concentração no solo não é o único parâmetro que influencia a absorção dos elementos pelas plantas (EHLKEN e KIRCHNER, 2002). Fatores como clima, espécie, forma química dos elementos, pH do solo, concentração de matéria orgânica e nutrientes,

mineralogia e capacidade de troca catiônica (CTC) podem influenciar os valores de F.T. (VASCONCELLOS *et al.* 1987; PULHANI *et al.*, 2005; VANDENHOVE *et al.*, 2009; ISLAMOVIC *et al.*, 2012).

Segundo Vandenhove *et al.* (2009), entretanto, em cerca de 50% das pesquisas sobre o F.T. são considerados o tipo de solo, pH, CTC ou matéria orgânica, o que dificulta comparações e limita o entendimento dos efeitos das características do solo sobre a absorção dos elementos pela biota. Averiguar os principais atributos dos solos adquire importância apreciável no estudo sobre a transferência dos radionuclídeos no sistema solo-planta, principalmente em regiões tropicais, considerando-se que a maioria das pesquisas são realizadas em regiões de clima temperado (SANTOS *et al.*, 2002; IAEA, 2010) em que os mecanismos e taxas de captação de radionuclídeos pelas culturas diferenciam-se de forma consistente.

Nas áreas tropicais, tão logo os materiais orgânicos alcançam a superfície do solo, são decompostos, sendo mínimo o acúmulo de matéria orgânica no solo e rápida a reciclagem de nutrientes e de contaminantes na vegetação (IAEA, 2010). Mecanismos que controlam o F.T. nestas regiões merecem atenção especial, sendo estas áreas grandes produtoras de alimentos para o mercado mundial e considerando que os valores de F.T. podem ser utilizados em modelos de avaliação de risco radiológico (STAVEN *et al.*, 2003).

Em termos dos diferentes grupos de alimentos, a maior contribuição para o banco de dados dos valores da transferência de radionuclídeos e outros elementos do solo para planta em região tropical, segundo a IAEA (2010), é referente aos produtos de horticultura, seguidos de vegetais não-folhosos e, finalmente, tubérculos, arroz, milho, frutas e cereais. Esta ordem é refletida nas pesquisas realizadas no Brasil, em que algumas pesquisas avaliaram a absorção de radionuclídeos por espécies de plantas a partir do solo. Por exemplo, Vasconcellos *et al.* (1987) e Santos *et al.* (1993) avaliaram a absorção de ^{226}Ra e ^{210}Pb por alimentos cultivados em Poços de Caldas, Lauria *et al.* (1994) estudaram a transferência de ^{137}Cs do solo para plantas em Goiânia, Santos *et al.* (2002) quantificaram o ^{232}Th , ^{238}U , ^{226}Ra e ^{228}Ra em vegetais no Rio de Janeiro e Mazzilli *et al.* (2012) estudaram a acumulação de radionuclídeos por soja, milho e alface em área com aplicação de fosfogesso.

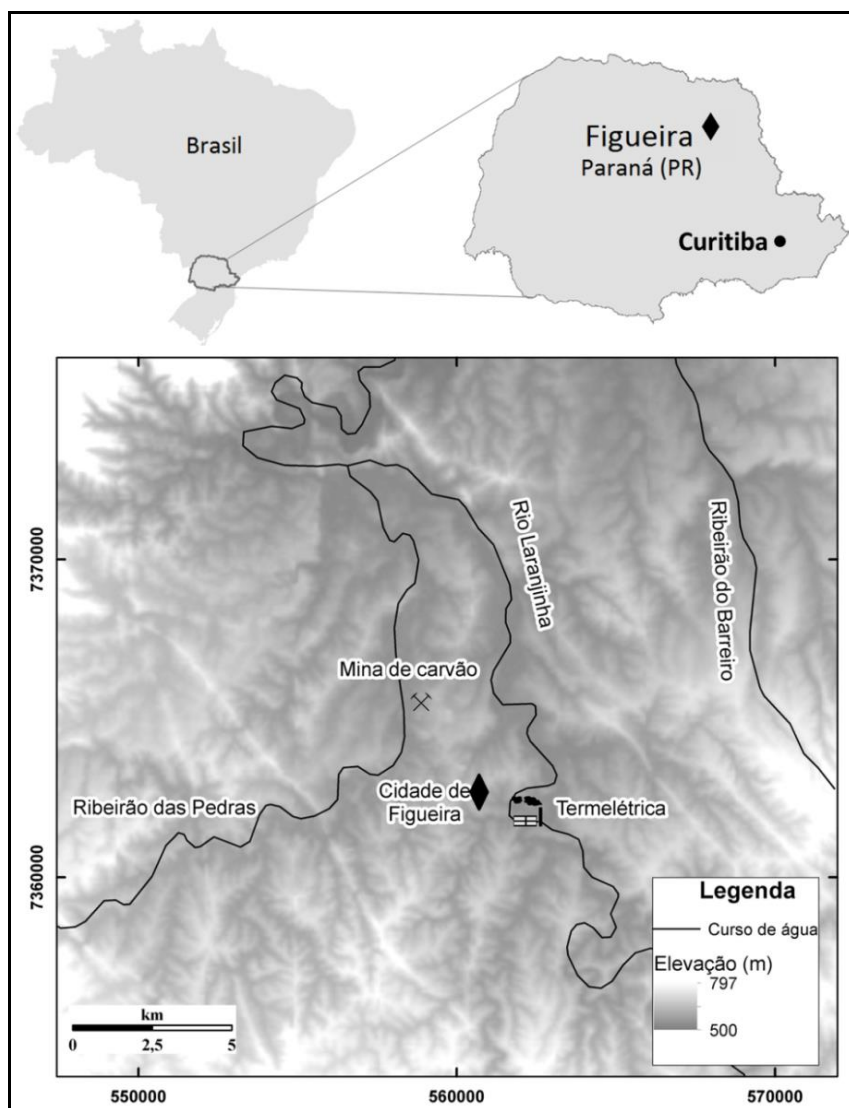
3. ASPECTOS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO

Este capítulo aborda aspectos sociais, econômicos e ambientais gerais de Figueira e informações específicas sobre a atividade de extração carbonífera no município.

3. 1 Localização e aspectos sociais e econômicos

Figueira localiza-se no nordeste do Estado do Paraná (Figura 6) com uma elevação média de 620 metros, e dista cerca de 280 Km da capital estadual.

Figura 6 - Localização do município de Figueira nos territórios brasileiro e paranaense.



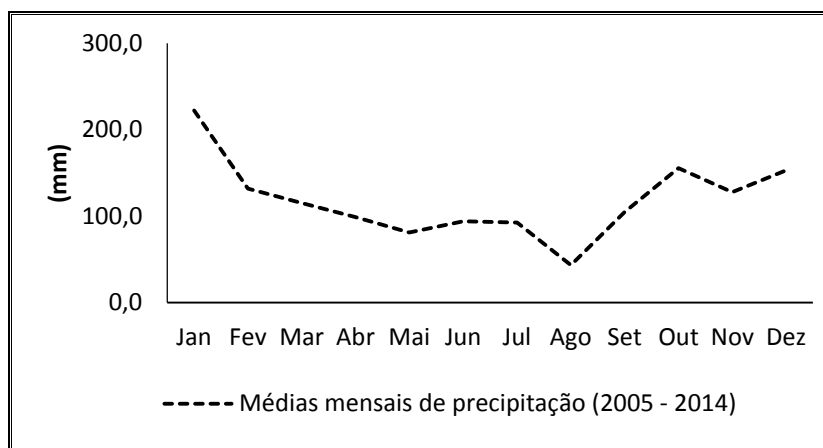
Em seus 129,77 Km² residem 8.293 habitantes, sendo 85,5% destes na área urbana e 14,5% na área rural - valores próximos à porcentagem nacional de 15,63% de moradores residentes na área rural (IBGE, 2015).

A região faz parte da área assessorada pelo Comitê de Bacias Hidrográficas dos rios Cinzas, Itararé, Paranapanema I e Paranapanema II, que abrange outros 41 municípios. Figueira faz parte da sub-bacia do rio das Cinzas, o principal curso d' água no norte do Estado que possui como principais afluentes os Ribeirões Grande, Jaboticabal e Vermelho e o Rio Laranjinha (SEMA, 2010), também conhecido como rio do Peixe, o qual desagua no Rio Paranapanema.

O clima na região é classificado como subtropical úmido, Cfa, segundo a classificação de Köppen-Geiger, sendo possível distinguir uma estação chuvosa (outubro à março) e outra seca (abril a setembro).

A precipitação mensal média de 2.005 à 2.014 (Figura 7) segundo dados fornecidos pelo Águas Paraná indica que janeiro é o mês com maiores taxas de precipitação no município, aproximadamente 245 mm, ao passo que agosto é o mês com as menores taxas de precipitação, aproximadamente 45 mm.

Figura 7 - Gráfico de precipitação mensal de 2.005 à 2.014 em Figueira (PR).



Fonte: Águas Paraná. Disponível em:

<<http://www.aguasparana.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=264>>.

Os solos predominantes são rasos, ácidos, distróficos, imperfeitamente drenados e com alta saturação de alumínio trocável (MORRONE e DAEMON, 1985), sendo mais frequente o tipo Argissolo Vermelho-Amarelo.

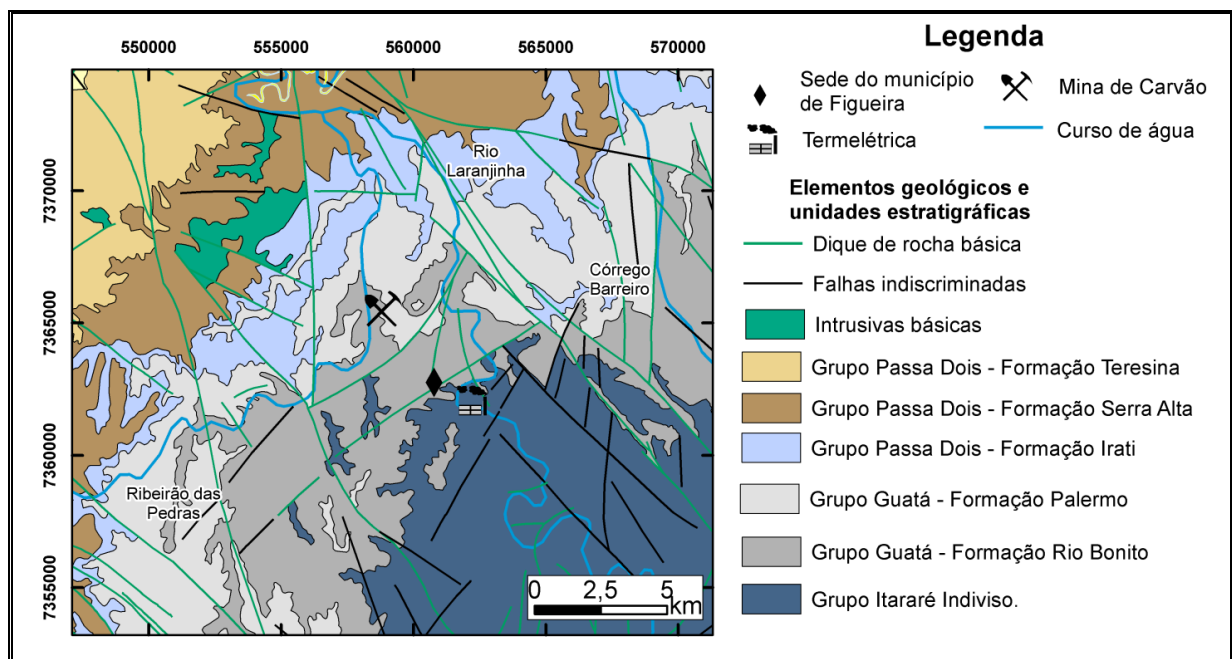
Segundo o Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2005b), 69,15% do Estado do Paraná é ocupado por atividades agropecuárias, sendo que esta atividade apresenta grande peso na economia de Figueira, onde 139 unidades são responsáveis pelo cultivo de 805 hectares de lavoura permanente e 91 unidades são responsáveis pelo cultivo de 1.081 hectares de lavouras temporárias (com destaque às produções de amendoim, arroz, cana-de-açúcar, cebola, mandioca, milho, soja, e trigo), segundo o Censo Agropecuário do IBGE (2006).

Ademais, a atividade de extração de carvão mineral, cuja concessão é da empresa Companhia Carbonífera do Cambuí, é outra atividade de importância na economia local, sendo responsável pelo emprego direto e indireto de centenas de pessoas, desde a década de 1.950.

3.2 Geologia regional

A área de estudo (Figura 8) está inserida no domínio da Bacia Sedimentar do Paraná, uma bacia intracratônica evoluída ao longo da Plataforma Sul-Americana que constitui uma sequência de sedimentos variados depositados sobre o Embasamento Cristalino, agrupando um conjunto de rochas mais antigas que 650 Ma (IRITANI e ESAKI, 2008).

Figura 8 - Mapa geológico da região de Figueira (PR).



Fonte: Banco de dados da Mineropar (www.mineropar.com.br)

A Bacia do Paraná abrange uma área aproximada de 1.600.000 km² ao longo dos estados de Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, no Brasil, além de territórios da Argentina e Paraguai.

Conforme a proposta apresentada por Milani *et al.* (1997; 2007), a estratigrafia da Bacia do Paraná é composta por seis supersequências: Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neo-jurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo).

É possível distinguir-se quatro fases de subsidência na Bacia do Paraná, segundo Bocardi *et al.* (2008): na primeira (Ordoviciano) tem-se a deposição da Sequência Rio Ivaí, que corresponde à sedimentação inicial da Bacia do Paraná, seguida pela deposição da Sequência do Paraná (Devoniano), num período após cerca de 12 Ma. Na terceira fase de subsidência (Permocarbonífero até início do Triássico) depositou-se a Sequência Gondwana I, após um hiato de cerca de 50 Ma, seguido pela subsidência relacionada ao magmatismo basáltico da Sequência Gondwana III (Neojurássico ao Eocretáceo), após cerca de 100 Ma. A Sequência Bauru foi depositada após o final do evento de magmatismo, em cerca de 13 Ma.

A geologia da área investigada relaciona-se à Supersequência Gondwana I, cujas unidades estratigráficas aflorantes de idade permiana pertencem ao Grupo Itararé, Subgrupo Guatá (Formações Rio Bonito e Palermo) e Grupo Passa Dois (Formações Irati, Serra Alta e Teresina) (SHUQUAIR, 2002; BIZZI *et al.*, 2003). Ocorre também na região diques de diabásio da Formação Serra Geral.

3.2.1 Grupo Itararé

A história de soterramento do Grupo Itararé teve início após a terceira fase de subsidência da Bacia do Paraná. Apesar dos arenitos que constituem o Grupo Itararé apresentarem grande heterogeneidade composicional, algumas características são mais frequentes, tais como granulação fina à média e constituição principal de quartzo, feldspatos e fragmentos líticos e arenitos constituídos essencialmente por quartzo (BIZZI *et al.*, 2003).

Na área de estudo, o Grupo Itararé apresenta na área uma espessura de 700 metros, constituído por diamictitos, folhelhos e arenitos de granulação fina a grosseira, depositados em ambientes periglacial, lacustre e marinho (BIZZI *et al.*, 2003).

3.2.2 Subgrupo Guatá

Segundo Vieira (1973), devido à dificuldade de distinção e definição do contato entre as Formações Rio Bonito e Palermo na região, ambas unidades foram mapeadas em conjunto sob a denominação de Subgrupo Guatá. Dessa forma, o Subgrupo Guatá é constituído pelas Formações Rio Bonito (porção inferior) e Palermo (porção superior), apresentando siltitos, arenitos intercalados com camadas de carvão e folhelhos carbonosos estratigraficamente sobrepostos, em contato discordante, ao subgrupo Itararé (SCHNEIDER *et al.*, 1974).

3.2.2.1 Formação Rio Bonito

A Formação Rio Bonito, com espessura entre 120 a 140 metros, encontra-se sobreposta ao Grupo Itararé. Na porção Leste da Bacia do Paraná, esta Formação foi dividida por Schneider *et al.* (1974) em membros denominados Triunfo, Paraguaçu e Siderópolis.

O Membro Triunfo, porção inferior da unidade, constitui-se de arenitos finos a médios e grossos, com estratificações cruzadas, grãos subarredondados e seleção moderada, ocorrendo siltitos e carvão intercalados. Em Santa Catarina e no Paraná, observam-se camadas de carvão (MEDEIROS e THOMAZ FILHO, 1973). Esta unidade é de grande importância do ponto de vista econômico e ambiental, uma vez que, além da mineralização de carvão, ocorre mineralização uranífera em seus sedimentos cuja espessura varia entre 15 e 30 metros (BIZZI *et al.*, 2003).

O Membro Paraguaçu representa a porção média da formação, sobrepondo-se ao Membro Triunfo. É composto por camadas de siltitos bioturbados (MEDEIROS e THOMAZ FILHO, 1973), por vezes laminados, e folhelhos intercalados com arenitos finos e rochas carbonáticas.

O Membro Siderópolis constitui o topo da unidade e é formado por camadas de arenito fino a muito fino intercalados com folhelhos carbonosos e carvão. De acordo com Bizzi *et al.* (2003), esta última unidade é pouco desenvolvida nas proximidades de Figueira e no nordeste do Paraná.

De acordo com Tommasi (1973), a deposição da Formação Rio Bonito pode ser descrita como fluvial durante o intervalo inferior, e transicional e marinha durante os intervalos médio e superior. Bizzi *et al.* (2003) propõe para a porção inferior um ambiente deposicional de canais e mangues costeiros, para a porção média um ambiente marinho transgressivo e para o intervalo superior um ambiente litorâneo.

O contato da Formação Rio Bonito com as formações adjacentes varia localmente. Contatos abruptos representando superfícies de truncamento podem ser verificadas nos locais em que os canais fluviais e distributários do intervalo inferior cortaram fortemente os sedimentos superiores da Formação Itararé (MEDEIROS e THOMAZ FILHO, 1973). Ao norte do Estado do Paraná, o intervalo inferior da Formação Rio Bonito não se depositou e as fácies do intervalo médio assentaram-se diretamente sobre a Formação Itararé.

3.2.2.2 Formação Palermo

Segundo Vieira (1973), a Formação Palermo, de origem marinha de águas rasas, é formada por siltitos cinza, frequentemente alterados para amarelo-esverdeado, apresentando camadas arenosas e calcíferas no topo da unidade. Na região de Figueira, próximo ao topo da unidade, podem ser encontrados horizontes de arenitos que atingem espessura de até 10 metros.

Esta formação apresenta sucessão de siltitos laminados, por vezes bioturbados e com moderados níveis de sílex (BIZZI *et al.*, 2003). Com a Formação Rio Bonito, seu contato é do tipo transicional com intercalação de camadas. Com a Formação Irati, seu contato é do tipo gradacional por diminuição da granulação, passando de siltica a argilosa.

3.2.3 Grupo Passa Dois

O Grupo Passa Dois é composto pelas Formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto, sendo que na área de estudo ocorrem as três primeiras.

3.2.3.1 Formação Irati

A Formação Irati, sobrejacente à Formação Palermo, apresenta ocorrência generalizada por toda bacia do Paraná e pode ser dividida em uma sequência inferior (Membro Traquaral), formada por folhelhos e siltitos, e uma sequência superior (Membro Assistência), formada por folhelhos pirobetuminosos intercalados com calcários (SCHNEIDER *et al.*, 1974), depositadas em ambiente marinho restrito (BIZZI *et al.*, 2003).

Encontra-se em contato concordante gradacional com a Formação Palermo e em contato concordante abrupto com a Formação Serra Alta (VIEIRA, 1973). Na área de estudo pode atingir espessura de 45 metros.

Segundo Vieira (1973), no Estado de São Paulo a denominação de Formação Irati é reservada somente à fácies carbonático-betuminosa, sendo os folhelhos basais distinguidos

com a denominação de Membro ou Formação Taquaral. É bastante frequente a ocorrência do réptil *Mesosaurus brasiliensis* nesta formação, cuja origem aceitável é de sedimentos depositados em águas relativamente profundas e mal drenadas, em uma bacia em que predominavam condições sapropélicas.

3.2.3.2 Formação Serra Alta

A Formação Serra Alta recobre a Formação Irati e apresenta uma espessura média de 85 metros, sendo formada por uma sequência de folhelhos, siltitos e argilitos intercalados com lentes e concreções de calcários, depositados em ambiente marinho de águas calmas águas calmas e profundas de um mar interior (VIEIRA, 1973; SCHNEIDER *et al.*, 1974; BIZZI *et al.*, 2003). Segundo Vieira (1973), ocorre recorrência dos folhelhos da porção inferior da Formação Irati, dos quais, litologicamente, os folhelhos da Formação Serra Alta distinguem-se localmente por serem mais silticos.

3.2.3.3 Formação Teresina

Formada por intercalações de arenitos finos calcíferos ou calcários com sedimentação carbonática especialmente no topo, e por uma alternância de lâminas silticas e argilosas na porção inferior. No Paraná, a Formação Teresina pode atingir 120 metros e apresenta cores cinza ou verde e, à medida que se aproxima do Estado de São Paulo, adquire coloração avermelhada, recebendo denominação, naquela região, de Formação Corumbataí (VIEIRA, 1973). Vieira (1973) relata sedimentos formados predominantemente em extensas planícies marinhas em uma bacia intra-continental de águas salobras.

3.2.4 Formação Serra Geral

A Formação Serra Geral representa um derrame de lava inserido na sequência Gondwana III da Bacia do Paraná. Pode ser encontrada sobreposta aos arenitos eólicos da Formação Botucatu, diretamente sobre o embasamento cristalino da Faixa Brasília ao sul de Goiás e sudoeste de Minas Gerais, sotoposta às rochas sedimentares do Grupo Bauru ou aos depósitos de sedimentos inconsolidados do Cenozóico (MACHADO *et al.*, 2009).

No Estado do Paraná representa um importante reservatório de recursos hídricos subterrâneos. Na região em estudo, diques de diabásio da Formação Serra Geral foram identificados por Campaner (2013).

3.3 Ocorrência de carvão e urânio na Formação Rio Bonito

A sedimentação carbonífera na Bacia do Paraná iniciou-se com a deposição de arenitos e diamictitos da Formação Aquidauana (Carbonífero superior). A deposição da porção inferior do Itararé já teria se iniciado, ao sul, nos Estados de Santa Catarina e Paraná, e prosseguiu no Permiano com arenitos finos, siltitos rítmicos e folhelhos esverdeados, com intercalações de diamictitos e folhelhos pretos, representativos da porção média e superior do grupo.

Segundo Medeiros e Thomaz Filho (1973), a paleogeografia do Permiano da Bacia do Paraná indica o predomínio de um mar raso epicontinental, desde o início da sedimentação dos folhelhos superiores do grupo Itararé. No início do Permiano Médio, a Bacia do Paraná consistia de uma plataforma plana, com declive suave. Regiões deltaicas foram desenvolvidas devido ao movimento dos rios em direção às áreas costeiras, onde a subsidência era mais intensa e a sedimentação favorável (MEDEIROS e THOMAZ FILHO, 1973).

Durante o Permiano Médio, esse desenvolvimento deltáico resultou na deposição da Formação Rio Bonito, em uma seção de arenitos amarelados, siltitos esverdeados e camadas de carvão (SAMPAIO e NORTHFLEET, 1973), cujo sistema deposicional dominante no intervalo inferior era flúvio-deltaico. A flora *Gangamopteris* - *Glossopteris*, predominante nos períodos Carbonífero e Permiano no que hoje corresponde ao sul do Brasil, foi a grande responsável pela formação do carvão, em período inter e pós-glacial, por meio de acumulação em bacia de relativa estabilidade (BIZZI *et al.*, 2003). Após a sedimentação das partículas da Formação Rio Bonito, a Bacia do Paraná foi coberta pelo mar transgressivo (MEDEIROS e THOMAZ FILHO, 1973).

Durante o Permiano Superior, teria se depositado um pacote de siltitos esverdeados, folhelhos pretos betuminosos, argilitos pretos, siltitos rítmicos cinza esverdeados e camadas vermelhas, onde se individualizariam as Formações Palermo, Irati, Serra Alta e Teresina (SAMPAIO e NORTHFLEET, 1973).

O carvão encontra-se principalmente nos intervalos inferior e superior da Formação Rio Bonito, sendo que os carvões da porção inferior pertencem às fácies fluviais e da planície deltaica e podem ser encontrados nos Estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul e os carvões da porção superior estão associados com as fácies de lagunas e areias litorâneas e podem ser encontrados em Santa Catarina (MEDEIROS e THOMAZ FILHO, 1973).

Devido à característica intracratônica da Bacia do Paraná, caracterizada pela relativa estabilidade tectônica e pelas declividades tênues no sentido do fundo da bacia, os estratos sedimentares apresentam pequenas espessuras em relação à distribuição em área da bacia (BIZZI *et al.*, 2003). Esta característica se pronuncia também nos horizontes de carvão que, devido à subsidência pouco pronunciada, são verticalmente heterogêneos, pouco espessos e com baixa concentração de matéria orgânica. Além de variações regionais, podem existir variações entre perfis de diferentes horizontes e dentro de um mesmo horizonte de carvão, como por exemplo diferentes concentrações de matéria orgânica e enxofre.

Os carvões húmicos brasileiros, de idade permiana (280 Ma), formaram-se a partir da biomassa de florestas e arbustos em um ambiente costeiro de deltas e lagunas, em clima sazonal e temperado. Um clima mais quente ainda no Permiano (290–250 Ma) resultou em florestas de pteridófitas. Ciclos de tempestades danificaram as barreiras arenosas promovendo a destruição das proto camadas de carvão e, somados com as inundações nas turfeiras, provenientes da vasta vegetação, pelo mar, ocorria a deposição de areias, siltes e argilas juntamente com a matéria carbonosa. Estas frequentes intercalações de material orgânico e inorgânico formaram, após diagênese, os carvões da Bacia do Paraná (BIZZI *et al.*, 2003).

Anomalias radioativas foram verificadas nos carvões, folhelhos carbonosos e arenitos associados aos sistemas flúvio-deltaicos (MEDEIROS e THOMAZ FILHO, 1973).

Os elevados teores de enxofre podem ser explicados sob o ponto de vista dos sistemas deposicionais: as camadas de carvão foram depositadas em ambiente de lagunas e barreiras, numa costa dominada por ondas com influência das marés e, com o rompimento ou destruição destas barreiras, águas marinhas podem ter penetrado nas turfeiras (GOMES *et al.*, 1998). O carvão depositado em planícies deltaicas ou aluviais são de importância secundária.

Os elevados teores de cinzas estão também relacionados ao sistema deposicional, cujos sistemas de barreiras nas lagoas, com baixa taxa de subsidência, propiciaram o depósito de turfa e grande quantidade de sedimentos finos associados com matéria orgânica vegetal (BIZZI *et al.*, 2003).

3.3.1 Depósito de Urânio em Figueira

Em Figueira, associado ao carvão permiano da Formação Rio Bonito, no Membro Triunfo, ocorre mineralização de urânio, situada na sequência sedimentar entre o horizonte de carvão e os horizontes de arenitos e siltitos carbonosos. Desde 1.969 este depósito é

conhecido, tendo sido descoberto como resultado de um levantamento sistemático de bacias de carvão do sul e sudeste do Brasil pela Companhia de Pesquisas em Recursos minerais (CPRM).

Saad (1974) realizou a primeira descrição do depósito, tendo havido pesquisas posteriores para a caracterização da associação entre o urânio e o carvão (MORRONE e DAEMON, 1985; FLUES *et al.*, 2006; CAMPANER, 2013).

Saad (1974) e Morrone e Daemon (1985) descreveram a mineralização como resultado de processos singenéticos e epigenéticos. O urânio teria sido proveniente de sedimentos do Grupo Itararé, constituídos por seixos do embasamento cristalino (granito e riolito), que foram retrabalhados, apresentando teores de urânio acima do *background* médio das rochas.

A jazida de urânio fica confinada entre a camada de carvão, na porção inferior, e o arenito médio a grosso, no topo (MORRONE e DAEMON, 1985). O corpo principal do minério segue uma forma lenticular através de um paleocanal de direção norte-sul, com cerca de 2.000 metros de comprimento e 600 metros de largura (SAAD, 1974).

Nos arenitos o urânio é encontrado nos interstícios dos grãos de quartzo, sob a forma de uraninita (UO_2), intimamente associada à pirita e outros sulfetos, como calcopirita e esfarelita. Nos siltitos carbonosos e no carvão ocorre sob a forma de complexos organo-minerais e mineralizações secundárias na forma de uranocircita ($\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) (MORRONE e DAEMON, 1985; BIZZI *et al.*, 2003). Cerca de 70% do urânio está presente nos arenitos e 30% nos siltitos carbonosos e carvão (DAEMON *et al.*, 1982; VEIGA *et al.*; 2006).

Flues *et al.* (2006) encontraram concentrações elevadas de ^{238}U e ^{232}Th em amostras de carvão em Figueira. Os pesquisadores concluíram que a combustão do carvão na termelétrica aumenta a concentração dos radionuclídeos no material particulado atmosférico em um fator de 5 a 10 vezes, o que foi corroborado por Campaner (2013) ao encontrar elevadas concentrações de ^{238}U , ^{226}Ra e ^{210}Pb no carvão e suas cinzas e também no solo superficial da região.

3.3.2 A mina de carvão em Figueira

A mina de carvão “Amando Simões” denominada “08” pertencente à Companhia Carbonífera do Cambuí, em Figueira, faz parte da maior reserva de carvão (com 22,7 Mt estimados) ainda em exploração no Paraná (BIZZI *et al.*, 2003).

O carvão naquele jazimento é constituído por detritos vegetais alóctones, retrabalhados e concentrados por agentes marinhos (ZACHARIAS e ASSINE, 2005), conforme previamente abordado. A espessura do horizonte de carvão varia entre 0,50 e 0,65 metros e ele se encontra em uma profundidade variável de 38 a 75 metros (ANEEL, 2011). A Figura 9 ilustra um afloramento de nível de carvão no município.

Análises indicam uma umidade de 6%, matéria volátil de 28,8%, carbono fixo de 32,5%, teor de cinzas de 38,7%, teor de enxofre entre 4 a 12% e poder calorífico de 4.300 Kcal.kg⁻¹ (base seca), o que conferem a esse carvão uma classificação de betuminoso alto volátil (SHUQAIR, 2002).

A lavra do carvão ocorre de forma subterrânea e, atualmente, a mina “08” está ativa, cujo processo de extração iniciou-se em 2.014. A cava anteriormente trabalhada, denominada “07”, encontra-se atualmente em processo de recuperação ambiental.

São gerados dois tipos de produto, após o beneficiamento: carvão grosso, com granulometria de 5 a 38 mm, e carvão fino, com granulometria entre 0,5 e 5 mm, ambos contendo cerca de 20% de cinzas (SHUQAIR, 2002). O carvão grosso é utilizado pela termelétrica do município de Figueira e o carvão fino é depositado em uma pilha localizada em área externa da mina, tendo sido algumas vezes já comercializado para indústrias cerâmicas.

Figura 9 – Afloramento de nível de carvão no município de Figueira (PR).



Os rejeitos das minas estão dispostos em duas pilhas, ou depósitos, principais: a do rejeito estéril e a do rejeito piritoso. O rejeito estéril consiste de material retirado por ocasião da lavra do carvão que, devido sua baixa qualidade, é desprezado como produto para

beneficiamento devido ao seu baixo rendimento calorífico. A pilha em que é alocado acumula material produzido há mais de 50 anos. A pilha de rejeito piritoso, mais recente, acumula material resultante do tratamento do minério por meio de lavagem, que aumenta a concentração da matéria carbonosa e remove alguns minerais, como a pirita. A Figura 10 ilustra os depósitos de rejeito da mina e formas de controle da acidez do efluente gerado.

Figura 10 – Amostragem de efluente ácido gerado nos depósitos de rejeito (A), sistema de coleta e drenagem dos efluentes nos depósitos (B), adição de carbonato de cálcio (CaO) aos rejeitos para controlar a acidez do efluente gerado (C) e lagoa de decantação dos efluentes drenados a partir dos depósitos na mina de carvão em Figueira (PR).



As pilhas de rejeito foram depositadas sobre a área do afloramento da Formação Palermo, formada, na área, por siltitos e siltitos argilosos de coloração cinza, cinza claro e cinza esverdeado, com intercalações de camadas arenosas (KREBS e ALEXANDRE, 1998). Como a porção inferior desta formação é composta por uma unidade arenosa, ela constitui-se em um reservatório razoável de água subterrânea. Para a prevenção da contaminação do aquífero, adição de CaO para o controle da geração de drenagem ácida é realizada, além da

cobertura da base de cada nova camada do depósito de rejeito por material argiloso, para impermeabilizá-la e evitar a percolação de efluentes ácidos.

O processo industrial do carvão reutiliza a água em circuito fechado, tendo sido implantado há pouco mais de 20 anos. Os efluentes gerados nas pilhas de rejeito são coletadas por drenos e dirigidos, por gravidade, até tanques de decantação, onde, após um período de tempo, retornam aos lavadores. Uma parcela do efluente pode sofrer vazamento e atingir o solo. A Figura 11 ilustra o processo de drenagem dos efluentes ácidos gerados nas pilhas de rejeito da mina em Figuera e áreas em que o solo e água fluvial foram expostos à estes efluentes.

Figura 11 – Registro da canalização do efluente gerado nas pilhas de rejeito (A), solução ácida gerada por meio da acumulação de água em pilha de rejeito em manutenção (B), solo (C) e o córrego (D) contaminados pelo efluente ácido gerado na mineração.



Há mais de 50 anos, a prática da extração à céu aberto era frequente na região. A vegetação no local foi removida, o relevo sofreu mudanças drásticas e o nível freático foi exposto, o que gerou impactos ambientais. Algumas ações estão sendo praticadas, atualmente, no sentido de minimizar estes impactos na região, como o reflorestamento de parte da área

influenciada pela atividade mineira e o nivelamento do relevo no local, além da implantação de sistema de espessador em lamelas para o processamento do carvão, por meio do qual menos água será utilizada menos efluente gerado.

Na usina termelétrica, em operação desde 1.963, o carvão é pulverizado e queimado dentro de uma caldeira, processo que gera cinzas volantes cuja maioria é coletada por sistemas de controle de emissão gasosa e uma pequena parcela pode ser emitida para a atmosfera. Devido ao carvão apresentar elevado teor de pirita e enxofre, quantidade significativa de SO_x pode ser liberada para a atmosfera com a queima do carvão, além de metais tóxicos, radionuclídeos, hidrocarbonetos e material particulado.

Atualmente, filtros de manga são utilizados para o controle das emissões gasosas. Estes equipamentos consistem em um conjunto de filtros por onde o fluxo de gás é forçado a passar e, por meio de um jato de ar de fluxo contrário, as partículas aderidas são removidas. Este tipo de filtro não impede que gases sejam retidos e compostos tais como SO_x, CO₂, NO_x, e moléculas orgânicas podem ser emitidos e transportados para outras regiões via correntes atmosféricas.

Segundo Depo *et al.* (2008), a instalação de filtros e coletores de cinzas nas usinas termelétricas do Brasil reduziram significativamente a emissão destes poluentes para a atmosfera. Por outro lado, o tratamento e a eliminação destas cinzas coletadas representam um outro problema, inclusive em Figueira, uma vez que são normalmente dispostas em aterros ou mesmo nos depósitos de rejeito, sendo o problema transferido de um compartimento ambiental para outro.

Segundo a Mineropar (2001), os passivos ambientais gerados pelas atividades de extração mineral no Paraná são pouco conhecidos devido à falta de dados e registros sistemáticos, sendo mais comumente registradas alterações na paisagem. Conflitos relacionados com a exploração de carvão são pouco frequentes em Figueira, uma vez que a população mais diretamente afetada possui antiga e estreita relação com a mineração e concorda com o desenvolvimento destas atividades, pois delas dependem para sua subsistência.

Reflexos dos impactos nas águas e sedimentos de fundo de bacias hidrográficas podem ser visualizados no levantamento geoquímico realizado pela Mineropar (LICHT, 2001) na região, principalmente em relação ao pH (muito ácido nos locais próximos à mina) e às concentrações de Al³⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, Na⁺, SO₄²⁻ e Cd_(total), cujos valores foram mais acentuados na região de Figueira do que no restante do território no estado.

4. MATERIAL E MÉTODOS

As principais etapas da pesquisa envolveram levantamento bibliográfico, atividades de campo e laboratório para aquisição de dados e análise e interpretação dos mesmos.

A revisão bibliográfica objetivou o levantamento de informações e o registro de documentação básica sobre características da área de estudo, sobre os processos químicos que levam à contaminação ambiental associada à mineração de carvão e sobre os métodos utilizados na pesquisa.

Duas campanhas de amostragem foram realizadas em Agosto/2013 (com precipitação pluviométrica de 1,1 mm mensal) e Fevereiro/2014 (com precipitação de 341,6 mm mensal), para comparação dos resultados em distintas condições climáticas, por meio dos quais foram coletados água subterrânea; água fluvial (do Rio Laranjinha, o principal da região, e do ribeirão das Pedras, seu afluente); sedimentos; efluentes; solo, em áreas próximas e distantes da mina e da termelétrica; carvão; cinzas de carvão obtidas por meio da queima do material na termelétrica e rejeito. Uma terceira campanha de amostragem foi realizada em Janeiro/2015 para amostragem de líquens, musgos, samambaias, soja, trigo e solo cultivado.

O Quadro 1 resume os tipos e quantidade de amostras e as principais análises realizadas para cada grupo, as quais estão detalhadas na sequência.

Quadro 1 - Tipos de amostras e análises para caracterização.

<i>Tipo de amostra</i>	<i>Nº de amostras</i>	<i>Análises procedidas</i>
Água subterrânea	8 ³	Químicas, físico-químicas e radiológicas (espectrometria alfa) ¹
Água fluvial	4 ³	Químicas, físico-químicas e radiológicas (espectrometria alfa) ¹
Efluente	2 ³	Químicas, físico-químicas e radiológicas (espectrometria alfa) ¹
Sedimento	4 ³	Granulométrica, DRX, carbono orgânico, pH, CTC, radiológicas (espectrometria gama e alfa) ^{1,2}
Solo	11 ³	Granulométrica, DRX, carbono orgânico, CTC, pH, radiológicas (espectrometria gama e alfa) ^{1,2}
Carvão mineral	2	Radiológicas (espectrometria gama) ¹
Cinzas de carvão	2	Radiológicas (espectrometria gama) ¹
Resíduo/rejeito	10	Granulométrica, DRX, carbono orgânico, CTC, pH, radiológicas (espectrometria gama) ¹
Líquen	12	Radiológicas (espectrometria alfa) ²
Musgo	4	Radiológicas (espectrometria alfa) ²
Samambaia	5	Radiológicas (espectrometria alfa) ²
Soja	4	Radiológicas (espectrometria alfa) ²
Trigo	4	Radiológicas (espectrometria alfa) ²

CTC - Capacidade de troca catiônica; DRX - Difração de Raios X.

1 - Análises realizadas no Laboratório de Isótopos de Hidroquímica – Labridro, Unesp campus de Rio Claro; 2 - Análises realizadas no Laboratório de Física Nuclear Aplicada, Universidade de Sevilha, Sevilha, Espanha. 3 – Amostras coletadas e analisadas em duas campanhas.

4.1 Coleta, pré-tratamento e análise das amostras de água, solo, rejeito e sedimento

O Quadro 2 exibe a descrição dos pontos de coleta para cada grupo de amostra de água subterrânea e superficial e de efluente.

Quadro 2 - Descrição dos pontos amostrados de água subterrânea e fluvial e efluentes

<i>Amostra</i>	<i>Tipo</i>	<i>Long</i>	<i>Lat</i>
P1	Água subterrânea	559303	7365201
P2	Água subterrânea	559154	7365224
P3	Água subterrânea	558595	7365542
P4	Água subterrânea	558663	7365797
P5	Água subterrânea	558891	7365762
P6	Água subterrânea	558900	7365338
P7	Água subterrânea	558750	7365376
P8	Água subterrânea	559429	7365471
RP1	Água fluvial (ribeirão das Pedras)	558480	7364687
RP2	Água fluvial (ribeirão das Pedras)	558593	7365928
L1	Água fluvial (rio Laranjinha)	558376	7372646
L2	Água fluvial (rio Laranjinha)	556011	7372623
E1	Efluente	559044	7365696
E2	Efluente	558908	7365748

As amostras identificadas como P1 – P8 referem-se aos pontos de coleta de água subterrânea, cuja amostragem foi realizada nos poços de monitoramento instalados nas dependências da mina. Os pontos identificados como E1 e E2 referem-se às amostras de efluentes, sendo que o primeiro refere-se ao material drenado amostrado em um dos depósitos de rejeito mais antigo, em que não foi realizada adição de CaO para controle da acidez do efluente gerado a partir da infiltração de água, ao passo que o segundo foi amostrado diretamente na canalização da drenagem do depósito de rejeito mais recente, cuja adição de CaO é realizada, bem como a impermeabilização da base da pilha de rejeito com material argiloso.

O ponto identificado como L1 refere-se ao ponto de amostragem de água do rio Laranjinha localizado a montante da mina, enquanto que o ponto L2 localiza-se a jusante da mina. Por fim, o ponto identificado como RP1 refere-se à amostra de água do ribeirão das Pedras na área a montante da mina, ao passo que o ponto RP2 localiza-se a jusante.

No Quadro 3 encontra-se a descrição das amostras de solo, rejeito, carvão e sedimento, coletadas nos meses de agosto de 2013 e fevereiro de 2014.

Quadro 3 - Descrição dos pontos de amostragem para as amostras de solo, rejeito e sedimento.

<i>Identificação</i>	<i>Tipo</i>	<i>Long</i>	<i>Lat</i>
PR1A	Rejeito	559201	7365648
PR1B	Rejeito	559125	7365659
PR1C	Rejeito	559042	7365678
PR2A	Rejeito	558974	7365585
PR2B	Rejeito	558948	7365581
PR2C	Rejeito	558905	7365729
S1	Solo	558739	7365771
S2	Solo	558712	7365870
S3	Solo	559387	7365849
S4	Solo	558900	7365340
S5	Solo	559134	7365226
S6	Solo	559267	7365530
S7	Solo	556011	7372623
S8	Solo	558480	7364687
S9	Solo	557932	7372707
Sed1	Sedimento	558593	7365928
Sed2	Sedimento	558482	7364689
Sed3	Sedimento	558376	7372646
Sed4	Sedimento	556011	7372623

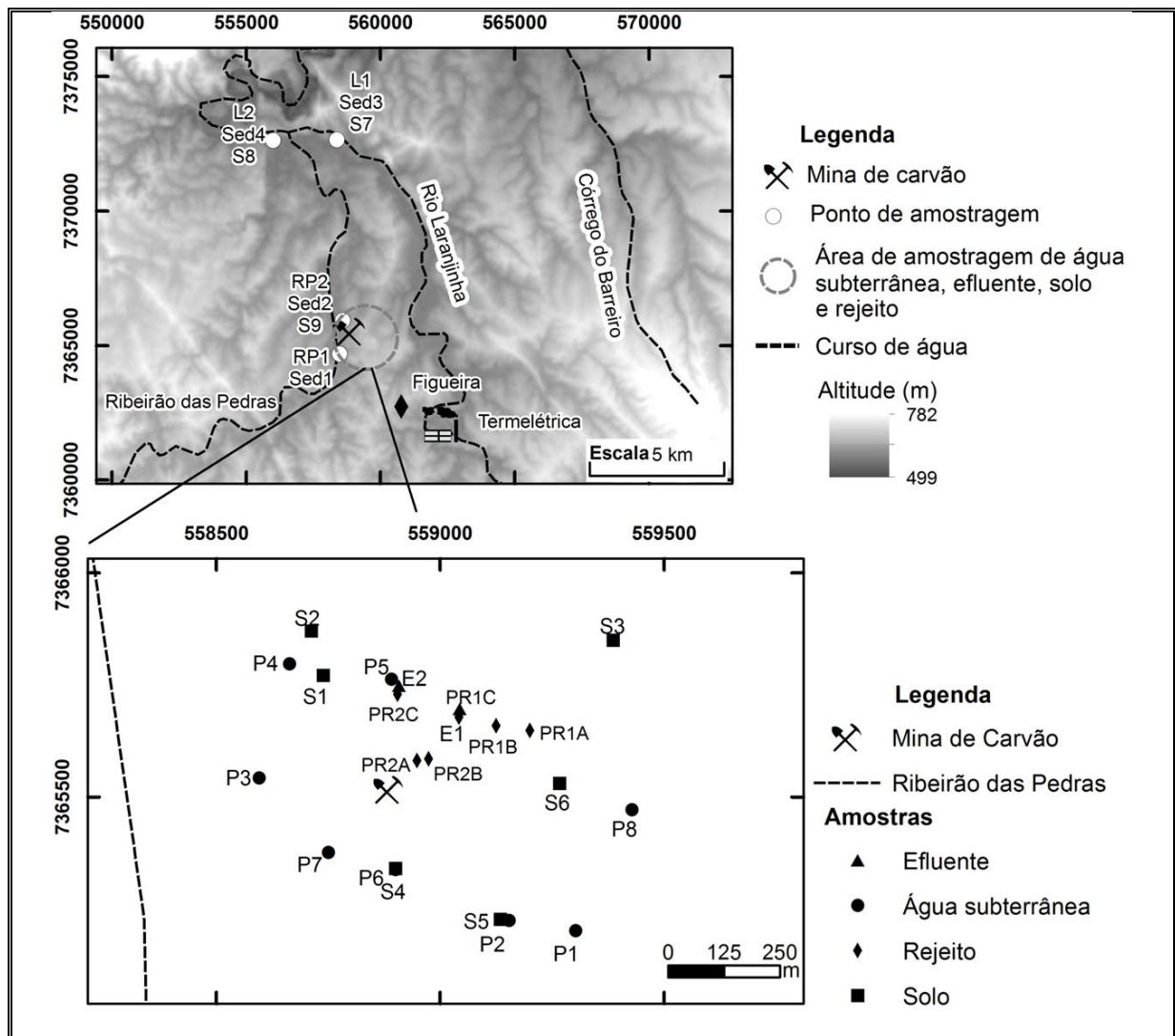
As amostras identificadas como PR1A – PR1C e PR2A – PR2C foram coletadas nos depósitos de rejeito da mina. As amostras identificadas como S1 – S6 foram coletadas entre a área de beneficiamento do carvão, estocagem de material estéril e processado e de rejeito.

A amostra S7 foi coletada proximamente ao ponto de amostragem de água do rio Laranjinha identificado como L1 e a amostra S8 foi coletada proximamente do ponto identificado como L2. A amostra identificada como S9 foi coletada em local próximo ao de coletada da amostra de água do ribeirão das Pedras, no ponto identificado como RP2. Não foi possível amostragem de solo no local de coleta de água do Ribeirão das Pedras identificado como RP1 devido à grande alteração do solo no local por atividades antrópicas. Estas três amostras foram coletadas apenas em Fevereiro/2014.

O ponto identificado como Sed1 refere-se ao ponto de amostragem de água do Ribeirão das Pedras localizado a montante da área da mina, enquanto que o ponto Sed2 se localiza a jusante da mina. Por fim, o ponto identificado como Sed3 refere-se à amostra de água do Rio Laranjinha, na área a montante da mina, ao passo que a amostra Sed4 localiza-se à jusante.

A Figura 12 ilustra os pontos de amostragem das águas, solos, sedimentos e rejeito.

Figura 12 – Localização dos pontos de amostragem de água fluvial (L1, L2, RP1, RP2) e subterrânea (P1 a P8), rejeitos (PR1A a PR2C), sedimentos (Sed1 a Sed4) e solos (S1 a S9).



As amostras de água subterrânea foram coletadas com auxílio de bailer e armazenadas em frasco de polietileno de 2 litros de capacidade para a análise dos principais cátions e ânions, em frasco de âmbar de 1 litro para análise do radônio e rádio e em frascos de PVC de 20 litros de capacidade, para análise de urânio. Com auxílio de um coletor manual, amostras de água fluvial e de efluentes foram coletadas e armazenadas sob as mesmas condições. Todos os frascos foram previamente lavados, enxaguados com a matriz a ser amostrada, preenchidos até o limite máximo do frasco e identificados devidamente em campo.

Amostras de sedimentos foram coletadas nos mesmos pontos que as águas fluviais, utilizando-se um tubo de PVC de 1,5 metro o qual foi inserido na margem passiva de cada ponto dos rios, sendo retirado após o preenchimento de cerca de 30 cm do tubo ou até que

fosse completado cerca de 2 kg de amostra. Os sedimentos foram armazenados em recipientes de plástico.

As amostras de solo e rejeito foram coletadas com auxílio de trato manual após limpeza da superfície para remoção da cobertura vegetal. As amostras foram coletadas em profundidade de 20 cm, conforme instruções da Embrapa (1997). Cerca de 2 kg de amostra foram coletados por ponto e armazenados em recipientes plásticos, tendo sido feito previamente um quarteamento manual em campo.

Amostras de carvão foram coletadas em afloramentos na região bem como na cava subterrânea atualmente ativa para exploração e amostras de cinzas foram retiradas de uma pilha de rejeito. A Figura 13 ilustra procedimentos de coleta de águas subterrânea e fluvial, efluente e solo.

Figura 13 – Amostragem de água fluvial (A), água subterrânea (B), solo (C) e efluente gerado nas pilhas de rejeito da mina (D).



Assim que coletadas, as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Isótopos e Hidroquímica – Labridro, UNESP, Rio Claro (SP), onde foram caracterizadas quanto aos parâmetros químicos, mineralógicos e radiométricos.

4.2 Caracterização química das águas e efluentes

4.2.1 Determinação dos parâmetros químicos e físico-químicos

Em campo foram realizadas medidas de oxigênio dissolvido (OD) (por meio do aparelho HANNA modelo HI 9146), pH (por meio do aparelho Digimed modelo DM-2P), temperatura e condutividade elétrica (CE) (por meio do aparelho HANNA modelo HI 9146).

No laboratório, as amostras foram filtradas a vácuo em membrana Millipore de 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro. A determinação dos principais parâmetros químicos foi feita por meio do espectrofotômetro Hach DR2000, cujos métodos encontram-se no Quadro 4.

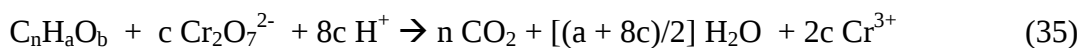
Quadro 4 - Métodos de análise das águas e efluentes e limites de detecção segundo o manual Hach (1992).

<i>Parâmetro</i>	<i>Método</i>	<i>Limite de detecção (mg.L⁻¹)</i>
Sólidos em suspensão	8006	0,0
Demanda Química de Oxigênio	8000	0,00
Fosfato total	8190	0,00
Potássio	8049	0,13
Ferro total	8008	0,006
Magnésio	8030	0,006
Cálcio	8030	0,02
Bário	8014	1,0
Sílica	8185	0,45
Nitrato	8171	0,10
Cloreto	8113	0,3
Sulfato	8051	0,9

Para a análise dos sólidos em suspensão (SS) as amostras não foram filtradas. A alcalinidade foi determinada através de titulação conforme descrito em Hach (1992), utilizando-se uma solução padrão de ácido sulfúrico (0,020 N). A determinação de sódio foi efetuada por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) no Laboratório de Geoquímica da Unesp, Rio Claro.

O conteúdo em matéria orgânica foi quantificado de forma indireta pelo método da Demanda química de oxigênio (DQO), que indica a quantidade de oxigênio consumido na oxidação da fração orgânica passível de ser oxidada e é expressa em mg O₂/L. Esta técnica faz

uso de um oxidante forte, o dicromato de potássio, em meio ácido e na presença de um catalisador (sulfato de prata), capaz de converter a matéria orgânica em dióxido de carbono e água, conforme a reação:



$$\text{Em que: } c = (2/3n) + (a/6) - (b/3)$$

Após a oxidação da matéria orgânica, a DQO foi obtida a partir do espectrofotômetro DR2000 conforme método descrito no Quadro 4.

Para a determinação do Eh foi utilizado o aparelho digital Analion modelo IA601 ao qual foi acoplado um eletrodo metálico de platina combinado (Analion, modelo 674) e um eletrodo de referência de Ag:AgCl. Após a estabilização da temperatura das amostras, a leitura foi calibrada utilizando-se uma solução formada por ferrocianeto de potássio ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$), ferricianeto de potássio ($K_3Fe(CN)_6$) e cloreto de potássio (KCl), de potencial estável e conhecido, cujo uso foi proposto por ZoBell (1946) e cujo procedimento para análise está descrito em Bonotto (1996). O eletrodo de platina foi introduzido na solução de ZoBell, aferindo-se o potencial redox. A esse valor adicionou-se o potencial do eletrodo de referência na respectiva temperatura, conforme a Equação 2.

$$E_h = E_{\text{medido}} + E_{\text{ref}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde E_h : potencial redox (em mV) da amostra e que deve ser reportado em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, E_{medido} : potencial medido no instrumento e E_{ref} : potencial referente ao eletrodo de referência de Ag:AgCl.

Em seguida, anotou-se a diferença entre o potencial resultante E_H e o valor esperado para esta temperatura (valores tabelados, por exemplo, para temperatura de 23°, $E_h = 200$ mv). Esta diferença foi adicionada ao potencial aferido nas amostras, se a diferença for positiva, ou subtraída, se a diferença for negativa, para a correção.

4.2.2 Determinação de ^{222}Rn e ^{226}Ra nas águas e efluente

Para as análises do ^{222}Rn , alíquota de 100 mL de cada amostra foi retirada dos frascos com auxílio de seringa e injetadas no sistema de leitura. Este procedimento foi necessário para

que a perda do radônio durante o manuseio da amostra fosse minimizada. Após isto, os frascos foram novamente vedados e a amostra preservada para a análise do ^{226}Ra após este entrar em equilíbrio com o radônio (cerca de 26 dias).

Na ficha de campo, o dia e horário da coleta foram anotados, para possibilitar a correção da atividade do ^{222}Rn devido o seu decaimento durante o período entre a coleta e a análise.

A técnica usada para quantificar ^{222}Rn e o ^{226}Ra foi a espectrometria alfa, por meio do aparelho Alpha Guard PQ2000PRO Alpha (GENITRON, 2000). Este equipamento consiste em uma câmara de ionização que mede radônio após este ser desgaseificado da amostra, em sistema consistindo em dois recipientes de vidro (Figura 14).

Em recipiente fechado, as amostras foram monitoradas pelo Alpha Guard em cinco ciclos de 10 min, efetuando-se leituras simultâneas da temperatura do ar.

Figura 14 - Sistema Alpha Guard PQ 2000 PRO.



A determinação da concentração de ^{222}Rn nas amostras de água foi feita pela Equação 3

$$1000 C_w = C_a \left[K + (V_{sy} - V_{sa})/V_{sa} \right] - C_0 \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que: C_w = concentração de radônio na amostra de água (Bq.L^{-1}); C_a = valor medido (em Bq/m^3) indicado pelo Alpha Guard; C_0 = concentração de radônio (Bq/m^3) indicado como nível zero, (0 Bq/m^3); V_{sy} = volume do sistema (1.122 ml); V_{sa} = volume da amostra de água (100 ml); k = coeficiente de distribuição de radônio entre a fase líquida e o ar (0,16 para temperaturas entre 40 e 45°C).

A Equação 4 foi utilizada para a correção devido ao decaimento que o radônio sofreu no período entre a coleta e a análise.

$$C_{w'} = C_w \times e^{K_c \times t} \quad (\text{Eq. 4})$$

Em que: $C_{w'}$ = concentração de radônio na amostra de água com a correção (Bq.L^{-1}); C_w = concentração de radônio medida na amostra de água (Bq.L^{-1}); K_c = constante de decaimento do radônio; t = tempo entre amostragem e análise.

Transcorridos 26 dias da análise do radônio, foi realizada a leitura do ^{226}Ra , segundo o mesmo procedimento descrito para o radônio.

Após cada amostra ser processada, o sistema do AlphaGUARD era acoplado a um filtro de carvão ativado, para que o radônio fosse removido por completo evitando-se a contaminação das amostras seguintes.

4.2.3 Determinação do ^{238}U nas águas e efluentes

Para a análise do ^{238}U foi utilizada a técnica de espectrometria alfa. A preparação das amostras foi baseada no método descrito por Bonotto (1986), detalhado em sequência.

4.2.3.1 Coprecipitação

Assim que filtradas, foi feita a adição de HCl 8M até que fosse alcançado pH 2,5 a cada amostra, para evitar a precipitação de ferro e, em seguida, foi feita a adição de 100 μL do traçador ^{232}U - ^{228}Th (com atividade de 3,39 dpm – desintegração por minuto).

Foi acrescentado 1 mL de cloreto férrico para induzir a floculação do material e o pH da amostra foi elevado para a faixa de 8-10, por meio de adição de hidróxido de amônio. Nesse pH ocorre a precipitação de hidróxido férrico (juntamente do urânio e outros elementos) conforme a reação abaixo, permanecendo a amostra em repouso para a floculação e posterior decantação do precipitado.



Após a decantação, o sobrenadante foi retirado e desprezado e o precipitado foi solubilizado com HCl 8M e 4 gotas de HClO₄. Nesse ponto ocorre a conversão de diuranato de amônio para cloreto de uranila:



4.2.3.2 Extração de Fe³⁺

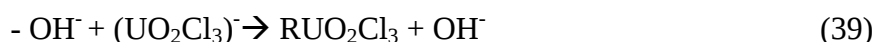
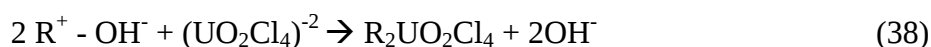
Para separar o ferro do urânio e outros elementos, foi efetuada extração do ferro com solvente orgânico (éter di-isopropílico) em funil de separação.

Após a extração, a fase contendo urânio foi evaporada até secagem e redissolvida em HCl 8M, sendo que nesse ponto o urânio permanece na forma dos íons complexos (UO₂Cl₄)²⁻ e (UO₂Cl₃)⁻ e o ferro residual na forma de íons FeCl₄⁻.

4.2.3.3 Troca iônica

Para a separação do urânio e ferro restante na solução foi empregada troca catiônica. A resina (Dowex 1-X8, 100–200 mesh), acidificada com HCl 8M, retém o ferro (na forma FeCl₄⁻) e o urânio, deixando passar os outros elementos e, ao se eluir a resina com HNO₃ 7M, é possível retirar o Fe³⁺, permanecendo o urânio adsorvido.

Com a adição de HCl 0,1 M à coluna ocorre a eluição do urânio, pois os íons de cloreto de uranila (UO₂Cl₄²⁻) não são estáveis nessa solução. Quando se passa a solução através da coluna contendo resina previamente acidificada com HCl 8M, a seguinte reação de troca iônica ocorre:



4.2.3.4 Eletrodeposição

A solução resultante foi transferida para uma chapa aquecedora para evaporação até secagem, onde, ao resíduo seco, acrescentou-se H₂SO₄ 2M e o eletrólito (NH₄)₂SO₄ 2M.

A solução foi transferida para célula de eletrodeposição, sendo o pH ajustado para aproximadamente 2,4 por meio da adição de H₂SO₄ 8M. Em seguida, a solução foi submetida a uma corrente de 3 Å com um fio de platina atuando como ânodo, por 3 horas e, antes de desligar o sistema, foi adicionado 1 mL de NH₄OH, para evitar-se que os hidróxidos de metais

pesados fossem depositados no disco. Foram usados discos de aço inoxidável para a deposição do urânio, que ocorre após a remoção do ânodo.

Os discos preparados foram analisados por detectores semicondutores de barreira de superfície do tipo Si(Au) e da marca ORTEC Modelo A-025-200-100. Os resultados obtidos foram tratados pelo programa MAESTRO II da ORTEC. O sistema foi previamente calibrado com padrão de ^{238}U com atividade de 54,6 dpm ^{232}U - ^{228}Th (traçador) com atividade de 10 dpm, conforme descrito por Bonotto (1986).

A concentração da atividade do urânio foi determinada a partir dos dados dos espectros. A partir da subtração da área do pico (A), que representa o número de contagem para o isótopo correspondente no tempo (t), pela área do pico obtido para o *background* (B) de cada detector, a taxa de contagem líquida (N) pôde ser determinada, segundo a Equação 5:

$$\text{Taxa de Contagem Líquida (N)} = \frac{A - B}{t} \quad (\text{Eq. 5})$$

O rendimento da análise pôde ser determinado através da taxa de contagem do traçador adicionado à amostra (TC^{232}U) e da concentração de atividade ($A^{232}\text{U}$) correspondente ao traçador adicionado, segundo a Equação 6:

$$\text{Rendimento} = \frac{N^{232}\text{U}}{A^{232}\text{U}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Para a quantidade de traçador utilizada, a atividade equivale à 4,4 desintegração por minuto (dpm). A concentração de urânio foi determinada conforme a Equação 7:

$$U = \frac{A^{232}\text{U}}{0.746 * V} * \frac{N^{238}\text{U}}{N^{232}\text{U}} \quad (\text{Eq. 7})$$

Em que: V = volume inicial da amostra (L).

A razão de atividade (RA) foi determinada pela razão direta entre a taxa de contagem líquida do ^{234}U e do ^{238}U .

4.3 Caracterização química e física das amostras de solo, sedimento e rejeito

4.3.1 Análises químicas e físico-químicas

As amostras de solo e rejeito foram caracterizadas quanto ao pH, CTC, carbono orgânico e granulometria no LABIDRO (Laboratório de Isótopos e Hidroquímica) e a DRX foi efetuada no LEC (Laboratório de Ensaios Cerâmicos), do Departamento de Petrologia e Metalogenia da UNESP.

4.3.1.1 Determinação do pH

Para as análises de pH foi empregado o método de medida em água e em KCl 1M conforme o método descrito pela Embrapa (1997). Em béquer de polietileno foram colocados 10 g de amostras e 25 mL de solução de KCl 1 mol L. A mistura foi agitada por 15 minutos e mantida em repouso por 30 minutos. Após a decantação efetuou-se a leitura do pH na solução sobrenadante. A leitura do pH foi efetuada também adicionando-se água, sendo que o procedimento após o preparo da solução foi o mesmo acima descrito.

4.3.1.2 Determinação da condutividade elétrica

A CE foi determinada segundo adaptação do método descrito pela Embrapa (1997), que consiste no preparo de uma solução com 1g de solo e 5 mL de água destilada e leitura da condutividade na solução preparada após espera de 12 horas. A temperatura da solução foi aferida para possibilitar o ajuste do aparelho, que foi calibrado com solução de KCl 0,01 N (com condutividade de $1,4 \text{ mS.cm}^{-1}$).

4.3.1.3 Determinação do Eh

O Eh foi aferido conforme o mesmo procedimento descrito para as águas (item 3.2), após 200 mL de água destilada ter sido adicionada a cerca de 10 g de cada amostra de solo e a temperatura das soluções ter atingido estabilidade.

4.3.1.4 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)

A CTC foi determinada pelo método da adsorção em azul de metileno em papel de filtro, baseado em Chen *et al.* (1974). O azul de metileno, cuja fórmula química é

$C_{16}H_{18}SN_3Cl$, pode dissociar-se em água e formar o cátion $C_{16}H_{18}N_3S^+$, capaz de ser trocado por cátions presentes nas argilas, quando em solução.

Baseado neste fato, à 1 g de solo peneirado e seco foi adicionado 5 mL de solução de azul de metileno de concentração $0,76 \text{ g.L}^{-1}$. Após agitação manual e espera de 5 minutos, com auxílio de bastão de vidro uma gota da solução do solo foi borrada em papel de filtro. Este procedimento se repetiu até que a solução testada resultasse em uma auréola azul em torno do círculo formado no papel de filtro, o que indica o ponto de saturação do corante nas partículas de argila do solo.

A Equação 8 foi empregada para o cálculo da CTC:

$$CTC = V \times C \times \frac{100}{P} \quad (\text{Eq. 8})$$

Em que: V = volume da solução de azul de metileno utilizado, C = concentração do azul de metileno e P = peso do solo seco.

4.3.1.5 Determinação de matéria orgânica

A matéria orgânica do solo pode ser medida de forma indireta. Neste trabalho utilizou-se o método da oxidação da matéria orgânica via úmida por dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$ 1,0 N, que permite quantificar o conteúdo de carbono orgânico de cada amostra de solo através de sua oxidação em meio ácido (solução de H_2SO_4).

Após cerca de 1 g de solo reagir com a solução ácida e repousar por 30 minutos, o excesso de dicromato foi quantificado por meio de titulação com solução ferrosa a 0,5N ($FeSO_4$ ou $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$), segundo método descrito pela Embrapa (1997).

A Equação 9 foi utilizada para calcular a porcentagem de carbono orgânico na amostra:

$$c(\%) = \left[\frac{0,003 \times (B - A) \times N \times 100}{P} \right] \quad (\text{Eq. 9})$$

Em que: B = volume da solução ferrosa utilizada para titular o branco; A = volume da solução ferrosa gasto na amostra; P = peso da amostra seca; N = normalidade da solução ferrosa calculada a partir do volume consumido no branco; 0,003 = equivalente do C (mg).

4.3.1.6 Análise granulométrica

Para a análise granulométrica foram utilizados o método convencional de peneiramento a úmido para a fração areia e a difração a laser por meio de um granulômetro Malvern, modelo Mastersizer 2000, para as partículas de tamanho argila e silte. Para tanto, em cerca de 1 g de solo foram adicionados 10 mL de solução dispersante de hexametáfosfato de sódio (4%). As amostras foram deixadas em repouso por pelo menos 24h e então procedeu-se às leituras.

4.3.1.7 Difração de Raios X

Para a identificação dos principais minerais foram realizadas análises mineralógicas por DRX em um difratômetro Siemens D5000, na fração argila de cada amostra obtida por meio de desagregação em água destilada e decantação da fração maior que 2 μm , segundo a Lei de Stokes, seguida pela centrifugação e disposição em lâminas de vidro. Foram utilizados três os tipos de varredura: em condição natural, saturada com etilenoglicol, (para a verificação da presença de minerais expansivos) e aquecida até 500°C (buscando observar-se mudanças ocorridas com a caulinita no tratamento), conforme descrito por Roveri (2010).

4.3.2 Determinação de U, Th e K nos solos, rejeitos, cinzas e carvões

O urânio foi determinado pela técnica da espectrometria gama, que utiliza o espectro eletromagnético na região entre 100 KeV e 3 MeV e um sensor capaz de separar a radiação incidente no cristal cintilador de NaI(Tl) do sistema em dois ou mais componentes de energia. A radiação emitida a partir da fonte, ao reagir com o cristal e produzir pulsos de menor amplitude, é captada por um amplificador e transformada em sinal quantificável.

O pré-amplificador e cristal de NaI(Tl) são envoltos por blindagem de chumbo, através do qual a amostra, acondicionada em frasco de alumínio, é inserida. Durante o período de contagem, o amplificador emite sinal para um receptor multicanal conectado a um computador que processa o dado por meio do programa Maestro II da EG e G – ORTEC.

No espectro de raios gama, o urânio é quantificado pelo pico do ^{214}Bi , o tório pelo ^{208}Tl e o potássio pelo pico do ^{40}K . Para cada analito existe uma janela espectral específica (Tabela 3), de modo a não ocorrer sobreposição de energias.

A preparação das amostras foi baseada no método descrito por Bonotto (1986). Cerca de 30 g de material foi desagregado em cadinho até adquirir granulometria fina e acondicionado

nos recipientes de alumínio, devidamente lacrados, onde lá permaneceram por cerca de 26 dias até que o equilíbrio radioativo secular se estabelecesse entre os nuclídeos.

As concentrações são expressas em termos de equivalente; assim, são obtidos valores de eU, ou equivalente de urânio, e eTh, ou equivalente de tório, ou então são expressas em termos de taxas de contagem.

Quadro 5 - Intervalo de energia de emissão para o U, K e Th no sistema gama.

<i>Intervalo de energia (MeV)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Radionuclídeo de emissão monitorada (MeV)</i>
1,36 – 1,56	Potássio (K)	⁴⁰ K (1,46)
1,66 – 1,86	Urânio (eU)	²¹⁴ Bi (1,76)
2,42 – 2,82	Tório (eTh)	²⁰⁸ Tl (2,62)

O sistema gama foi calibrado por meio de fontes radioativas de energia conhecida, consistindo de ¹³⁷Cs e ⁶⁰Co e padrões de pechblenda, areia monazítica e KCl, conforme procedido por Duarte (1997) e Vergotti (2008).

4.4 Coleta, preparo e análise das amostras de material biológico

4.4.1 Coleta e pré tratamento das amostras

As amostras de líquens, samambaias e musgos foram coletadas em Fevereiro/2014 em locais próximos à termelétrica e à mineração de carvão em Figueira e em locais afastados, com auxílio de uma espátula e canivete. As amostras foram encaminhadas ao Instituto de Botânica de São Paulo para identificação e a descrição de cada amostra encontra-se no Quadro 6.

Quadro 6 – Descrição das amostras de líquen, musgo e samambaia.

Amostra	Tipo	Espécie	Substrato	Peso seco (g)	Long	Lat
F1	Pteridófita	<i>Microgramma squamulosa</i> (Kaulf.) de la Sota	Tronco de árvore	5,98	555963	7372580
F2	Pteridófita	<i>Microgramma squamulosa</i> (Kaulf.) de la Sota	Tronco de árvore	6,01	559973	7361343
F3	Pteridófita	<i>Microgramma squamulosa</i> (Kaulf.) de la Sota	Tronco de árvore	3,73	559540	7365236
F4	Pteridófita	<i>Microgramma squamulosa</i> (Kaulf.) de la Sota	Tronco de árvore	6,59	559732	7366488
F5	Pteridófita	<i>Microgramma squamulosa</i> (Kaulf.) de la Sota	Tronco de árvore	4,70	562214	7362060
M1	Briófita	<i>Cylindrocolea rhizantha</i> (Mont.) R.M. Schust	Solo	8,21	558428	7362000
M2	Briófita	<i>Cylindrocolea rhizantha</i> (Mont.) R.M. Schust	Rocha	4,59	563409	7364063
M3	Briófita	<i>Sematophyllum galipense</i> (Müll. Hal.) Mitt	Solo	8,60	558015	7357491
M4	Briófita	<i>Sematophyllum galipense</i> (Müll. Hal.) Mit.	Tronco de árvore	9,34	558015	7357491
L1	Líquén	<i>Rimeliella</i> sp	Tronco de árvore	0,72	555963	7372580
L2	Líquén	<i>Ramalina peruviana</i>	Tronco de árvore	1,61	555963	7372580
L3	Líquén	<i>Usnea</i> sp	Tronco de árvore	4,98	555963	7372580
L4	Líquén	<i>Parmotrema trinctorum</i>	Tronco de árvore	1,98	555963	7372580
L5	Líquén	<i>Parmotrema santi-angeli</i>	Tronco de árvore	3,45	555963	7372580
L6	Líquén	<i>Parmotrema</i> cf. <i>praesorediosum</i>	Rocha	5,01	556153	7362002
L7	Líquén	<i>Heterodermia pseudospeciosa</i>	Rocha	14,34	556153	7362002
L8	Líquén	<i>Canoparmelia crozalsiana</i>	Tronco de árvore	11,46	559973	7361343
L9	Líquén	<i>Parmotrema trinctorum</i>	Tronco de árvore	2,27	563409	7364063
L10	Líquén	<i>Canoparmelia crozalsia</i>	Tronco de árvore	2,62	557770	7366403
L11	Líquén	<i>Canoparmelia texana</i>	Tronco de árvore	6,75	559540	7365236
L12	Líquén	<i>Canoparmelia crozalsia</i>	Tronco de árvore	2,30	559072	7359735

As Figuras 15-17 ilustram algumas das espécies de líquens, musgos e samambaia amostradas na região investigada.

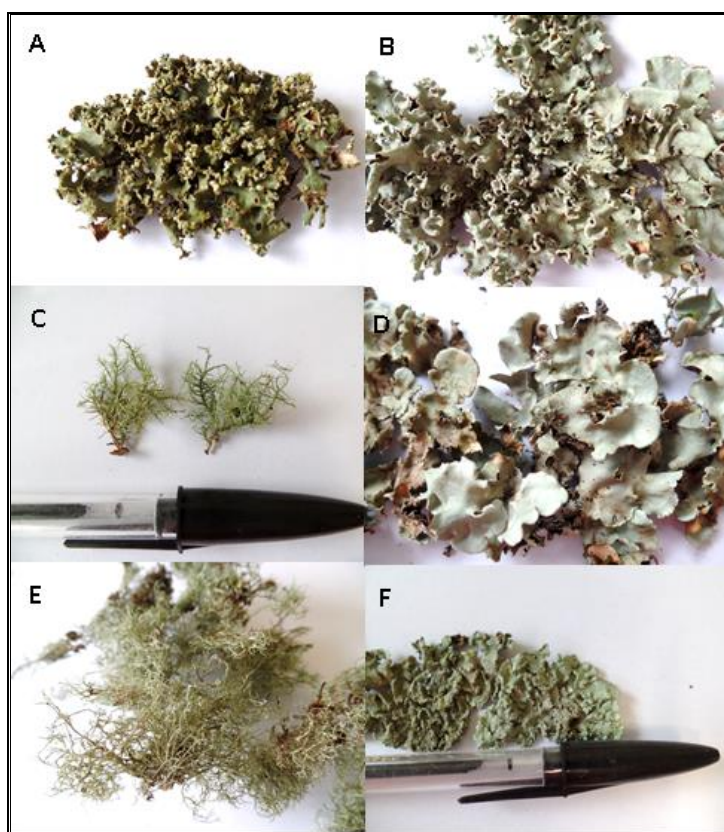
Figura 15 – Espécies de musgos amostrados na região de Figueira (PR): (A) *Cylindrocolea rhizantha* (Mont.) R.M. Schust. e (B) *Sematophyllum galipense* (Müll. Hal.) Mitt.



Figura 16 – Espécie de pteridófita (*Microgramma squamulosa* (Kaulf.) de la Sota) amostrada na região de Figueira (PR).



Figura 17 – Espécies de líquens amostrados na região de Figueira (PR): (A) *Rimeliella* sp., (B) *Parmotrema* cf. *praesorediosum*, (C) *Usnea* sp, (D) *Parmotrema trinctorum*, (E) *Ramalina peruviana* e (F) *Canoparmelia texana*.



O Quadro 7 exibe as descrições das amostras de soja e trigo (grão e folha), solos cultivados, sedimentos, carvão e cinzas que, juntamente com as amostras de líquens, musgos e samambaias, foram analisadas quanto à espectrometria alfa no Laboratório de Física Nuclear Aplicada, Universidade de Sevilha, Espanha.

Quadro 7 – Descrição dos pontos de amostragem e das amostras de soja, trigo, solo cultivado, sedimento, carvão e cinzas.

<i>Amostra</i>	<i>Tipo</i>	<i>Nome científico</i>	<i>Peso seco</i>	<i>Long</i>	<i>Lat</i>
FS1	Soja (folha)	<i>Glycine max</i>	8,05	557172	7370565
GS1	Soja (grão)	<i>Glycine max</i>	4,41	557172	7370565
FS2	Soja (folha)	<i>Glycine max</i>	5,13	558137	7365862
GS2	Soja (grão)	<i>Glycine max</i>	7,26	558137	7365862
FT1	Trigo (folha)	<i>Triticum</i>	4,36	557467	7361330
GT1	Trigo (grão)	<i>Triticum</i>	3,78	557467	7361330
FT2	Trigo (folha)	<i>Triticum</i>	4,22	559813	7364933
GT2	Trigo (grão)	<i>Triticum</i>	3,65	559813	7364933
SS1	Solo	-	0,61	557172	7370565
SS2	Solo	-	0,60	558137	7365862
S10	Solo	-	0,61	559813	7364933
Sed1	Sedimento	-	0,60	558593	7365928
Sed2	Sedimento	-	0,61	558482	7364689
C1	Carvão	-	0,50	-	-
C2	Carvão	-	0,60	-	-
A1	Cinzas (carvão)	-	0,60	-	-
A2	Cinzas (carvão)	-	0,59	-	-

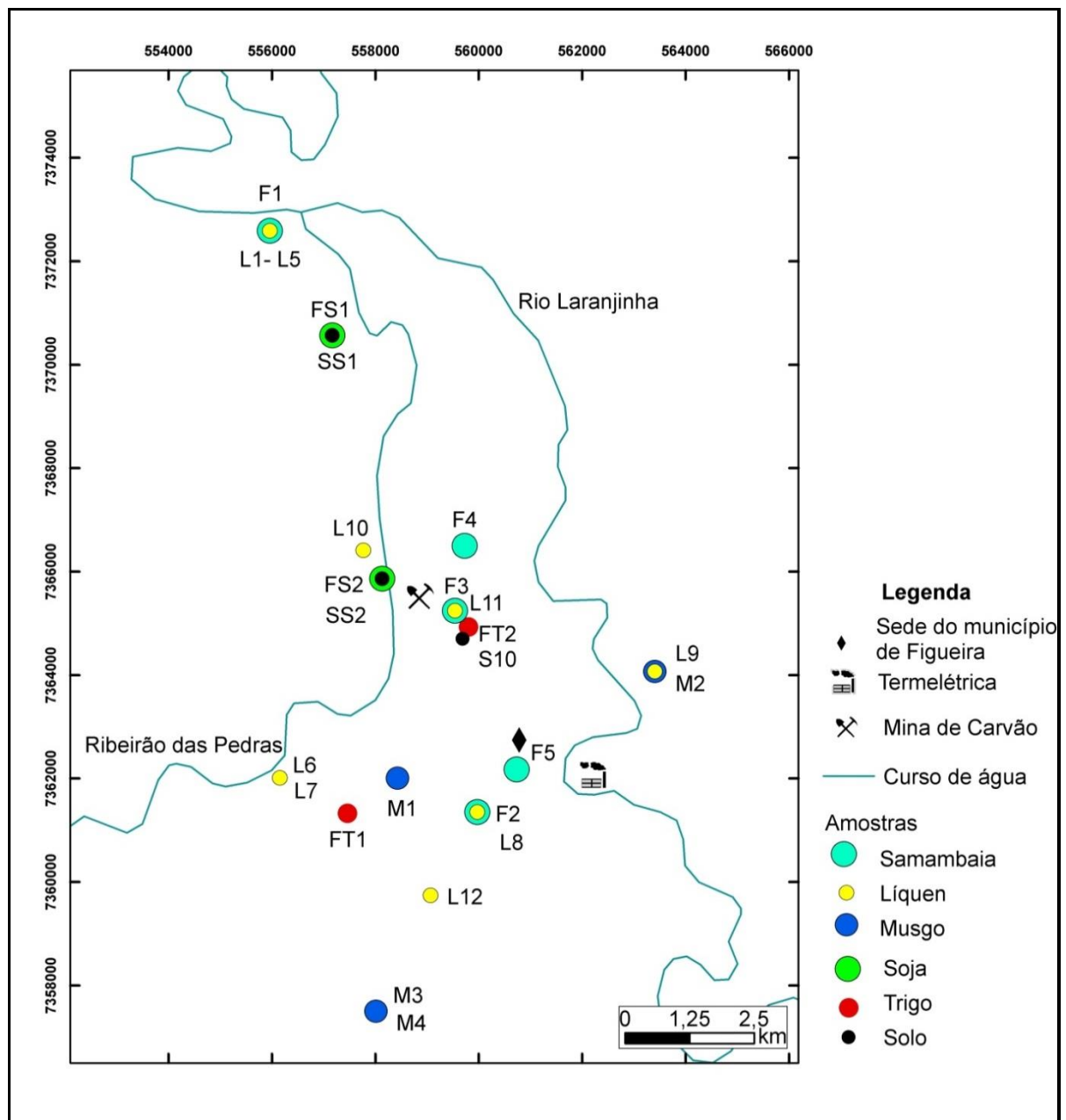
As amostras FS1 e GS1 e FS2 e GS2 referem-se às folhas e grãos de soja coletados a partir de duas plantas diferentes de soja; FT1 e GT1 e FT2 e GT2 referem-se à amostras de folhas e grãos de trigo coletados em duas plantas diferentes de trigo, respectivamente.

As amostras identificadas por SS1 e SS2 referem-se à amostras de solo coletados nas áreas de cultivo de soja na região de Figueira e a amostra de solo S10 foi coletada em área de cultivo de trigo. As amostras de sedimento (Sed1 e Sed2) correspondem às amostras de mesma nomenclatura descritas no Quadro 3, as quais foram selecionadas para serem analisadas na Universidad de Sevilla, Espanha, para fins de controle ambiental.

Por fim, as amostras identificadas por C1 e C2 correspondem aos carvões amostrados diretamente da mina subterrânea em atividade em Figueira e as amostras identificadas por A1 e A2 correspondem à cinzas coletadas em uma pilha de rejeito após serem removidas dos filtros das emissões gasosas da termelétrica.

A Figura 18 ilustra os pontos de amostragem das amostras de material biológico e de solo cultivado na área.

Figura 18 – Localização dos pontos de amostragem das amostras de material biológico (líquens, musgos, samambaias, trigo e soja) e de solo cultivado (SS1, SS2 e S10).



No laboratório as amostras de líquens, musgos e samambaias foram limpas, imersas em água destilada para eliminar-se os resíduos de particulados, secas em estufa em temperatura de 60°C por 24 horas, ou até peso constante, maceradas e homogêneas manualmente em almofariz de vidro, conforme pré-tratamento descrito por Loppi *et al.* (2003), Saiki *et al.* (2007) e Alencar (2008).

As amostras de vegetais (soja e trigo, grãos e folhas de cada planta) foram coletadas em

região agrícola próxima à mineração e armazenadas em recipientes de plástico, sendo posteriormente higienizadas, quarteadas e secas em estufa em temperatura de 60°C por 24 horas ou até peso constante, sendo posteriormente maceradas e homogeneizadas manualmente em almofariz de vidro.

Por fim, as amostras de solo foram coletadas no mesmo local de amostragem das plantas com auxílio de trado manual, em profundidade de 20 cm, sendo devidamente armazenadas, secas em temperatura ambiente, quarteadas e homogeneizadas manualmente.

A técnica utilizada para a determinação dos isótopos de urânio, tório e polônio foi a espectrometria alfa, conforme procedimento descrito em Casacuberta *et al.* (2012). As análises foram procedidas no Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA), Departamento de Física Aplicada II, Universidade de Sevilha, Espanha.

4.4.2 Espectrometria alfa e extração por resina UTEVA

A espectrometria alfa se fundamenta na ionização produzida por partículas alfa emitidas por uma fonte de medida, quando atravessam um meio material. Entre os detectores destacam-se os de implantação iônica do tipo PIPS (*Passivated Implanted Planar Silicon*), que apresentam baixo ruído e permite uma rápida limpeza (HAMINE, 2012).

Para a separação dos isótopos de U, Th e Po são utilizados métodos baseados na extração líquido-líquido e em fase sólida, membranas líquidas e cromatografia de troca aniônica. Algumas das desvantagens associadas aos métodos de extração líquido-líquido, os mais comuns, referem-se ao volume grande de solventes orgânicos e ácidos utilizados que geram grandes volumes de resíduo, além de consumirem elevados custos e tempo.

Uma técnica atrativa de extração para contornar estas questões é a cromatografia. Uma das resinas comercialmente disponíveis, que foi utilizada nesta pesquisa, é a UTEVA (das iniciais em inglês, *Uranium and Tetra-valent Actinides*), aplicada para a separação do Th, U e Po e que consiste em uma coluna de 2 mL preenchida por diamil-amilfosfonato sorvido sobre um suporte polimérico inerte (Amberlita XRAD-7) formado por partículas de 100-150 µm de diâmetro.

4.4.2.1 Separação radioquímica do U, Th e Po

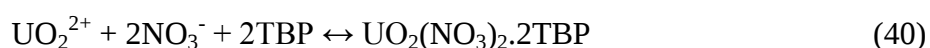
Uma fração de 0,5 g de cada amostra foi digerida em sistema aberto com 50 mL de ácido nítrico 8 M, após adicionado o traçador ^{209}Po - ^{232}U - ^{228}Th (Figura 18). A solução foi

aquecida até 70°C por 8 horas e permaneceu em agitação por 12 horas. Após este período, gradualmente foram sendo adicionados 15 mL de peróxido de hidrogênio e 30 mL de ácido nítrico 8 M, com aquecimento até 70 °C por mais 8 horas. A solução, novamente, foi deixada em agitação por mais 12 horas.

Após a digestão ácida, a solução foi filtrada em membrana de celulose de 45 µm de porosidade e o sobrenadante evaporado e redissolvido em 10 mL de HNO₃ 3 M.

Completo-se o volume da solução até 50 mL com água deionizada e adicionou-se 2 mL de solução portadora de ferro (Fe³⁺). Foi adicionado amoníaco até pH em torno de 8,5. Nesse ponto ocorre a precipitação do hidróxido de ferro e, junto a ele, os elementos de interesse (U, Th e Po). A amostra foi centrifugada e o sobrenadante removido. Ao precipitado, foi adicionado 10 mL de HNO₃ 8 M e esperou-se até dissolução completa do material.

Na próxima etapa, os isótopos de urânio, tório e polônio foram extraídos por meio de extração líquido-líquido. O método consiste em três partes. Primeiramente, à solução preparada anteriormente, adicionou-se 10 mL de fosfato de tributílica, ou tributilfosfato (TBP, de fórmula química (CH₃CH₂CH₂CH₂O)₃PO), em um balão de separação. Agitou-se por 10 minutos e procedeu-se à extração. O procedimento foi repetido por mais três vezes utilizando-se HNO₃ 8 M. Nesta etapa, isótopos de tório e urânio ficam retidos na fase orgânica, ao passo que o rádio e polônio são transferidos para a fase aquosa. Assim, na solução eluída está o polônio. A reação abaixo descreve a retenção do urânio pelo TBP em meio acidificado com ácido nítrico:



A segunda etapa da extração consistiu em adicionar 20 mL de xileno e 15 mL de HCl 1,5 M, ao balão de separação, tendo sido o processo repetido por duas vezes com 15 mL de HCl 1,5 M. Na solução formada por mistura de compostos orgânicos está o urânio, enquanto que o tório está na solução eluída. Por fim, três extrações foram realizadas com 15 mL de água deionizada, para recuperar-se o urânio do TBP para a fase aquosa.

O tório, urânio e polônio eluídos foram aquecidos até secagem. O tório separado com TBP foi purificado em coluna UTEVA pré-acondicionada com 5 mL de HNO₃ 3M, pois em meio nítrico o tório forma complexos adsorvíveis. Primeiramente, ao frasco contendo o tório foram adicionados 5 mL de HNO₃ 3M e a solução resultante foi drenada. O procedimento foi repetido mais duas vezes. O volume drenado foi descartado. Após isso, foram adicionados 5

mL de HCl 9 M para a resina na coluna ser convertida na forma de cloreto, possibilitando a eluição do tório após a passagem de 20 mL de uma solução de HCl 5 M, uma vez que o tório não forma complexos em sistemas clorídricos e, portanto, não é retido na resina aniônica.

O eluído encontra-se suficientemente purificado permitindo a eletrodeposição do tório. Este procedimento foi necessário para eliminar o urânio residual, o qual ficou retido na coluna, que pode intervir na faixa espectral do tório.

4.4.2.2 Eletrodeposição e contagem das amostras

Ao polônio eluído resultante da extração, foi adicionado 50 mL de HCl 1,5 M à um béquer e, nesta solução, um disco de cobre foi acondicionado, para que o polônio fosse autodepositado após 2 horas de aquecimento. Para que o ferro não interferisse na deposição, precipitando-se na solução e nos discos de Cu, cerca de 1 g de ácido ascórbico foi adicionado ao recipiente da autodeposição, para possibilitar que o elemento permanecesse na forma Fe(II).

O tório e o urânio foram eletrodepositados em discos de aço inoxidável. Ao béquer contendo o urânio foi adicionado 0,5 g de H₂SO₄, 5 mL de água deionizada e 2 gotas de fenolftaleína. Procedeu-se ao ajuste do pH até o ponto de viragem (cor amarela) com vapor de amoníaco. O volume resultante foi introduzido em uma célula de eletrodeposição, sendo o pH ajustado para aproximadamente 2,4 por meio da adição de H₂SO₄ 1%. Em seguida, com um fio de platina atuando como ânodo, aplicou-se uma corrente de 1,2 Å durante 1 hora para a eletrodeposição do urânio no disco e, antes de desligar o sistema, foi adicionado 1 mL de NH₄OH.

A eletrodeposição do tório se procedeu da mesma forma, porém, o tempo de eletrodeposição foi de 2 horas em uma corrente de 1,5 Å.

A emissão alfa foi mensurada por meio do sistema Canberra, composto por oito unidades espectrométricas independentes, cada qual equipada com um detector semicondutor do tipo PIPS, modelo A450-18AM, com 450 mm² de área ativa e resolução de 18 keV estimada para uma emissão alfa de 5,486 MeV de ²⁴¹Am.

O sistema foi previamente calibrado com padrões de ²³⁹Pu, ²⁴²Pu e ²⁴¹Am, conforme descrito por García-Tonorio *et al.* (1986), e foi utilizado o programa AlphaAnalyst, da companhia Canberra, para tratamento dos espectros.

Os cálculos para quantificação das atividades dos isótopos foram procedidos de forma semelhante aos cálculos detalhados para espectrometria alfa nas amostras de água.

4.5 Tratamento estatístico dos dados

Para a análise estatística dos dados foi utilizado um complemento macro do Microsoft Excel, XLSTAT, que permitiu a confecção das planilhas de correlação de Pearson (com nível de significância $\alpha = 0,05$) entre os dados gerados a partir das análises químicas e também a análise dos parâmetros de estatística básica.

Para a confecção dos mapas de distribuição dos elementos e compostos dissolvidos nas águas do aquífero local, presentes nos solos amostrados na área de estudo e nos líquens amostrados na região foi utilizado o software Surfer 8.0, cujo método de interpolação foi o inverso do quadrado da distância, que melhor se ajustou aos dados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Monitoramento das águas e efluentes

O monitoramento dos parâmetros químicos e físico-químicos das amostras de água e efluente foi realizado em Agosto/2013, período seco, e Fevereiro/2014, período chuvoso. Nas Tabelas 1 a 3 encontram-se os resultados para ambas campanhas de amostragem.

Tabela 1 - Dados químicos e físico-químicos das águas e efluentes (Agosto/2013).

Amostra	Temperatura (°C)	pH	OD (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	CE (mS.cm ⁻¹)	SS (mg.L ⁻¹)	Eh (mV)
P1	20,50	5,34	7,34	21,12	0,02	63,00	285,00
P2	20,70	3,71	6,25	40,48	0,53	3.239,00	437,00
P3	20,70	3,80	6,55	59,84	1,28	17,50	420,00
P4	21,50	2,94	6,29	15,84	3,32	993,00	355,00
P5	20,30	3,21	6,33	40,48	1,25	431,00	460,00
P6	22,50	4,03	6,75	N.M.	1,82	1.364,00	462,00
P7	21,20	3,72	6,72	26,40	2,56	53,40	496,00
P8	24,90	6,04	1,30	29,92	4,26	373,00	330,00
RP1	16,50	7,26	7,47	1,76	0,10	2,00	318,00
RP2	17,10	6,95	7,56	1,76	0,17	12,00	212,00
L1	18,50	7,04	7,69	3,52	0,05	19,00	228,00
L2	17,30	6,88	7,48	14,08	0,07	86,00	342,00
E1	26,10	6,24	5,80	1,76	2,08	292,00	468,00
E2	27,85	4,01	6,26	14,08	3,10	259,00	376,00

N.M.: Não medido.

Tabela 2 - Dados químicos e físico-químicos das águas e efluentes (Fevereiro/2014).

Amostra	Temperatura (°C)	pH	OD (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	CE (mS.cm ⁻¹)	SS (mg.L ⁻¹)	Eh (mV)
P1	25,20	5,45	5,85	42,24	0,03	786,00	268,00
P2	23,70	5,59	4,12	29,92	0,71	1.519,00	441,00
P3	24,50	4,10	5,98	N.M.	1,53	1.540,00	424,00
P4	24,30	3,25	2,49	181,28	4,47	1.951,00	371,00
P5	24,20	4,46	1,12	1,76	1,20	7.435,00	593,00
P6	26,40	4,50	5,82	N.M.	2,05	519,00	378,00
P7	23,30	3,90	5,41	N.M.	2,78	29,00	480,00
P8	25,00	6,63	3,37	26,4	5,50	280,00	-43,00
RP1	25,70	7,38	6,36	14,08	0,14	22,00	346,00
RP2	25,00	6,40	5,34	7,04	0,25	52,00	237,00
L1	26,70	7,59	6,59	5,28	0,06	5,00	387,00
L2	26,50	6,60	5,79	12,32	0,07	49,00	170,00
E1	26,40	4,30	2,58	190,08	4,54	175,00	341,00
E2	28,30	5,91	4,87	26,40	2,85	51,00	413,00

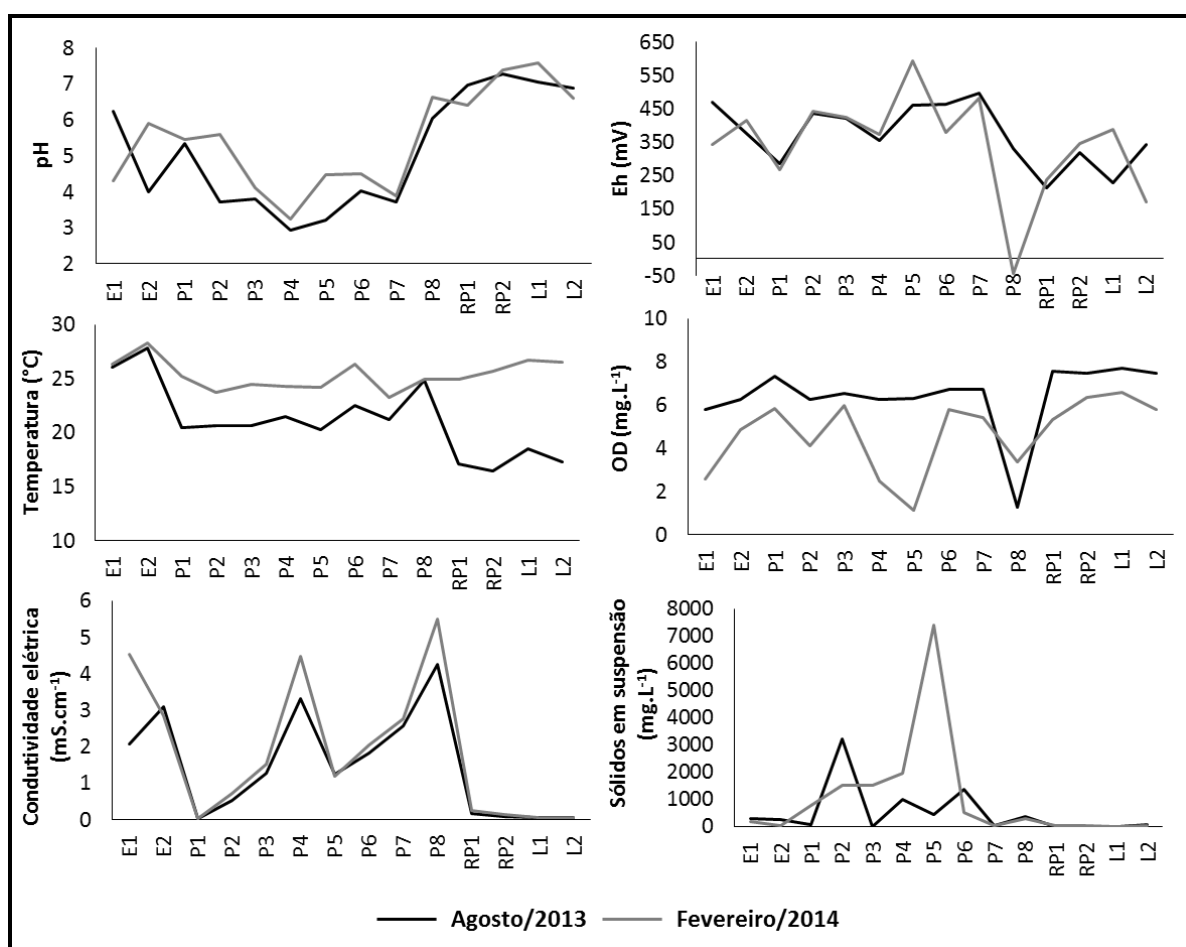
N.M.: não medido.

Tabela 3 - Dados químicos de efluentes, águas superficiais e subterrâneas amostrados em Agosto/2013 e Fevereiro/2014.

Parâmetro (mg.L ⁻¹)	Período	E1	E2	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	RP1	RP1	L1	L2
Na	Ago/2013	144,00	96,10	4,39	127,00	17,50	54,60	22,80	35,22	103,00	859,00	5,10	9,74	3,07	3,21
	Fev/2014	304,00	174,00	2,21	22,90	15,00	135,00	24,30	27,00	89,00	1.009,00	13,60	14,20	3,97	4,19
K	Ago/2013	26,00	28,50	0,80	11,70	0,74	10,00	41,00	2,32	16,10	49,70	2,66	2,70	2,24	2,26
	Fev/2014	34,50	79,20	0,92	17,80	3,60	5,70	25,20	4,60	3,20	36,40	8,40	6,92	3,16	3,44
Ca	Ago/2013	1,00	38,00	11,28	8,00	2,00	1,00	26,16	1,00	33,20	196,00	2,00	2,00	1,00	10,00
	Fev/2014	720,00	1,00	2,80	1,00	16,00	28,00	240,00	10,00	6,00	0,40	22,00	0,60	11,60	12,00
Mg	Ago/2013	1,36	1,00	2,00	4,32	0,38	5,00	2,00	1,42	2,00	1.400,00	3,04	3,28	0,24	4,60
	Fev/2014	1.240,00	198,00	1,00	15,40	12,00	80,00	100,00	6,00	6,00	0,20	7,00	1,20	4,00	2,02
Ba	Ago/2013	5,00	120,00	1,50	4,50	52,50	285,00	117,00	4,00	3,00	45,00	4,70	3,00	2,00	1,50
	Fev/2014	120,00	4,50	4,50	3,00	3,00	0,00	120,00	4,50	3,00	1,50	1,50	3,00	4,50	1,50
Fe(II)	Ago/2013	0,02	26,00	0,01	4,20	18,00	22,40	3,50	1,84	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01	0,00
	Fev/2014	1.300,00	39,80	0,02	0,02	0,20	910,00	72,00	2,00	3,00	28,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe(III)	Ago/2013	21,98	2.824,00	3,00	6,10	566,00	988,00	131,00	20,30	1,45	2,75	0,14	0,01	0,30	0,35
	Fev/2014	790,00	330,00	0,27	0,05	1,00	520,00	116,00	7,00	4,00	57,00	0,38	0,16	0,41	0,40
Fe(total)	Ago/2013	22,00	2.850,00	3,01	10,30	584,00	1.010,40	134,50	22,14	1,46	2,80	0,15	0,02	0,31	0,35
	Fev/2014	2.090,00	370,00	0,29	0,07	1,20	1.430,00	188,00	9,00	7,00	85,00	0,39	0,17	0,42	0,41
Al	Ago/2013	1,00	1.317,50	1,30	2.080,00	1.067,00	2.542,00	44,85	1.090,00	4,00	1,30	0,96	1,30	12,50	0,07
	Fev/2014	1.132,00	54,00	0,10	0,01	0,20	4.100,00	80,00	0,20	0,10	0,00	0,00	0,04	0,10	0,14
SiO ₂	Ago/2013	11,90	0,00	19,60	15,50	105,60	0,00	0,70	21,30	18,30	1,70	14,60	17,60	12,70	11,90
	Fev/2014	3,10	10,90	19,00	18,70	15,00	60,00	21,10	8,00	6,00	5,80	17,30	14,80	15,90	16,20
Cl	Ago/2013	0,20	2,25	1,30	2,10	1,60	6,20	0,90	1,40	2,10	3,00	3,70	1,80	1,50	1,80
	Fev/2014	7,20	1,80	10,80	2,10	7,80	17,70	14,10	6,90	4,50	3,60	4,80	0,00	3,90	4,80
NO ₃	Ago/2013	0,30	54,00	1,50	5,00	64,00	580,00	82,00	2,50	1,50	1,50	2,00	1,50	2,50	2,50
	Fev/2014	160,00	5,00	1,80	2,00	1,00	0,00	28,50	1,00	0,50	0,00	2,50	2,50	2,50	3,50
HCO ₃	Ago/2013	4,00	1,00	50,00	25,00	20,00	30,30	15,00	70,00	15,00	860,00	29,00	18,00	42,00	22,00
	Fev/2014	5,00	3,00	20,00	30,00	15,00	0,00	0,00	15,00	10,00	420,00	60,00	30,00	75,00	70,00
SO ₄	Ago/2013	4.900,00	9.500,00	4,00	7.875,00	4.521,00	12.375,00	1.250,00	3.980,00	200,00	11.250,00	6,00	33,00	14,00	16,00
	Fev/2014	14.700,00	3.400,00	1,50	607,50	175,00	14.400,00	1.550,00	360,00	320,00	8.300,00	30,00	46,00	3,00	12,00
PO ₄	Ago/2013	0,08	0,03	4,00	1,20	5,20	0,40	0,40	0,40	0,80	0,00	0,40	1,60	0,20	0,40
	Fev/2014	0,20	0,20	0,20	0,40	2,00	0,20	0,40	4,00	3,00	0,40	0,40	0,20	0,20	0,80

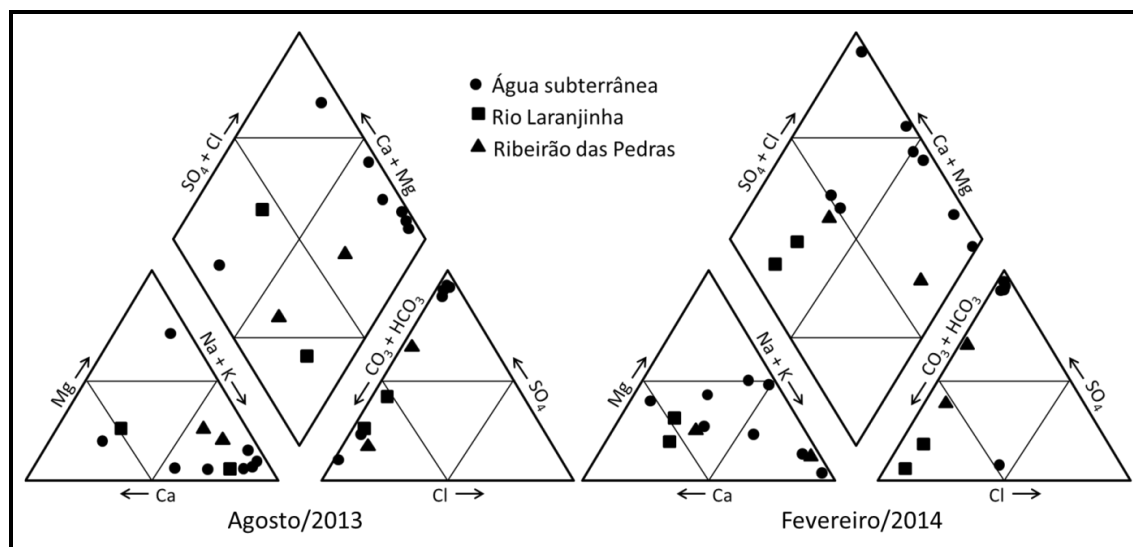
A Figura 19 ilustra a variação dos parâmetros químicos entre as amostras. As águas subterrâneas exibiram os valores de pH mais ácidos em ambos os meses. Os valores do potencial redox e do pH indicam um meio oxidante e ácido, exceto no caso do ponto P8 no mês chuvoso. A CE apresentou-se em valores próximos em ambos os meses amostrados, sendo pouco mais elevada nas amostras de água subterrânea P4 e P8 e em ambas as amostras de efluentes e menor no ponto P1 (localizado a montante da mina) e nas amostras de água fluvial. Os SS variaram em ampla faixa de concentração, sendo mais elevados nas amostras de água subterrânea. Este fato pode estar condicionado ao próprio procedimento de amostragem e o revolvimento do material do fundo do poço de monitoramento.

Figura 19 – Variação de alguns parâmetros físico-químicos em Agosto/2013 e Fevereiro/2014 para as águas subterrâneas, águas superficiais e amostras de efluentes.



Para a classificação das águas foi utilizado o diagrama de Piper (1994), ilustrado na Figura 20.

Figura 20 – Diagrama de Piper para as águas amostradas em Agosto/2013 e Fevereiro/2014.



As espécies químicas predominantes nas águas do rio Laranjinha foram Na-HCO₃ e Ca-Mg-HCO₃ na estação seca e Ca-Mg-HCO₃ na estação chuvosa, conferindo a estas águas a classificação de bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas e bicarbonatadas sódicas. Nas águas do Ribeirão das Pedras predominaram como cátions e ânions as espécies Na-Cl-HCO₃ na estação seca e Ca-Mg-HCO₃ na estação chuvosa, conferindo a estas águas a classificação de bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas e bicarbonatadas cálcicas ou sódicas.

As águas subterrâneas apresentaram como principais espécies químicas Na-Cl-SO₄ em ambas as estações, seguida por Ca-Mg-SO₄, sendo classificadas majoritariamente como sulfatadas ou cloretadas sódicas e sulfatadas cálcicas ou magnesianas. A amostra P8, como exceção, foi classificada como Ca-Mg-HCO₃ no mês seco e exibiu um pH mais elevado (6,04) em comparação com as demais amostras em que o sulfato predominou ao invés do bicarbonato como ânion prevalente.

A principal diferença na composição química das águas subterrâneas entre os dois períodos de amostragem é que elas tornaram-se mais enriquecidas em Ca-Mg-HCO₃ e empobrecidas em Na no período de chuvas. Esse fato pode refletir o aumento da taxa de dissolução e lixiviação dos constituintes das rochas devido ao intemperismo químico em

materiais carbonatados, ao passo que a diminuição da concentração de sódio pode ser devido à sua maior diluição nas águas durante o período chuvoso.

Apesar de que os processos de diluição no período de maior taxa de recarga do aquífero poderiam justificar as menores concentrações de alguns analitos, a concentração média de cloreto durante a estação chuvosa foi de 8,44 mg.L⁻¹ e na estação seca foi de 2,33 mg.L⁻¹, indicando possivelmente uma maior taxa de lixiviação de elementos a partir do maior fluxo de água com a recarga do aquífero no período de maiores precipitações pluviométricas.

5.1.1 Qualidade das águas fluviais e efluentes

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente, por meio da resolução CONAMA número 357 de março de 2.005 (BRASIL, 2005a), classificou os corpos de água conforme parâmetros químicos e físico-químicos pré-definidos e segundo a finalidade de uso de cada reservatório de água, contemplando a preservação do meio e atividades antrópicas tais como dessedentação animal, irrigação, lançamento de efluentes industriais, pesca, usos recreativos etc. Estabeleceu também condições e padrões de lançamento de efluentes de forma a respeitar a classificação de cada corpo d'água.

Esta resolução foi revisada em 2.011 em termos dos critérios de lançamento de efluentes nos recursos hídricos fluviais com a publicação da resolução CONAMA número 430 , em maio de 2.011 (BRASIL, 2011). Segundo esta resolução, os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com as metas previstas para o enquadramento do corpo d'água. Segundo estes padrões, o efluente a ser lançado deve apresentar pH entre 5 e 9 e não conter concentrações de ferro dissolvido acima de 15,0 mg.L⁻¹. As amostras E1 e E2 apresentaram valores incoerentes com estes valores.

O material drenado diretamente dos depósitos de rejeito é direcionado até uma lagoa de tratamento, onde permanece até atenuação da contaminação química para retornar aos processos de lavagem do carvão. Não obstante, algum efluente pode atingir os solos e os cursos de água, como é ilustrado na Figura 11(C) .

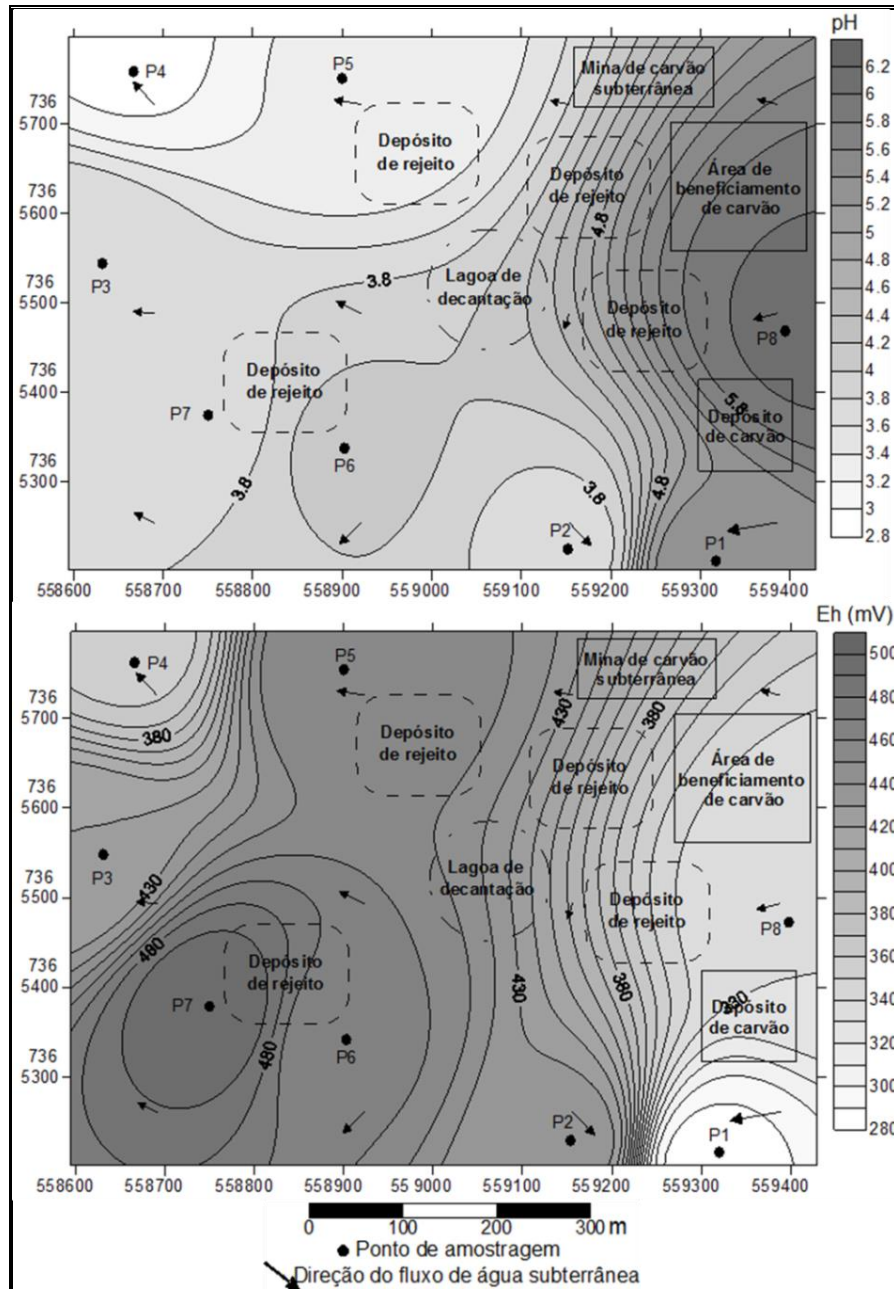
Em relação aos padrões de qualidade para água doce enquadradas na Classe II (que podem ser utilizadas para abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado, para proteção das comunidades aquáticas, recreação de contato primário e

para irrigação) estabelecidos pelo Ministério do Meio Ambiente, o alumínio esteve em desacordo com o padrão de qualidade (máximo permitido de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$) nos pontos RP2 e L1, em agosto. O bário esteve em desacordo nos pontos L1, L2, RP1 e RP2 nos dois períodos de monitoramento, com valores superiores ao padrão de $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$. O padrão do ferro total, $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$, foi excedido nas amostras L1 e L2 em agosto e RP1 e L1 em fevereiro.

5.1.2 Influência da DAM sobre a qualidade das águas subterrâneas

Algumas relações químicas podem ser descritas para e entre os períodos monitorados, sendo possível observar influências dos efluentes ácidos em ambas as estações seca e chuvosa na composição química das águas. A seguir (Figura 21 a Figura 24) encontram-se os mapas de distribuição do pH, CE, OD, Eh, SS e ferro total dissolvido para as águas subterrâneas amostradas em Agosto/2013, por meio dos quais é possível verificar algumas características das águas.

Figura 21 – Distribuição do pH e Eh nas águas subterrâneas em Agosto/2013.



O pH na região apresentou-se mais ácido a jusante da mina, conforme o sentido do fluxo de água subterrânea. Nesta área, o OD apresentou os maiores valores, assim como o potencial redox. A jusante da mina, a CE apresentou-se com os menores valores.

Os SS estiveram mais concentrados na região ligeiramente abaixo dos depósitos de rejeito e de carvão beneficiado e estocado.

Figura 22 – Distribuição da CE e SS nas águas subterrâneas em Agosto/2013.

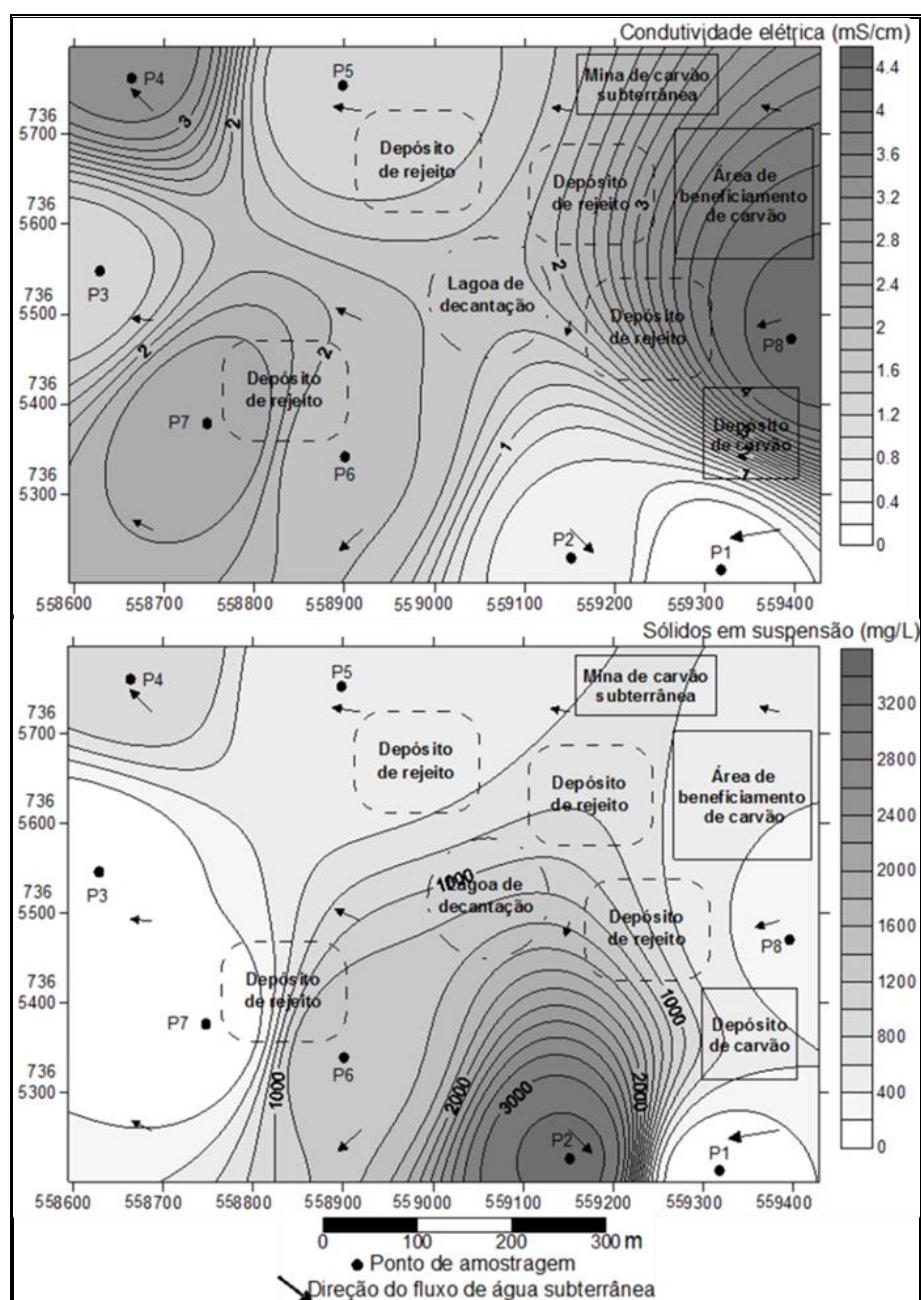
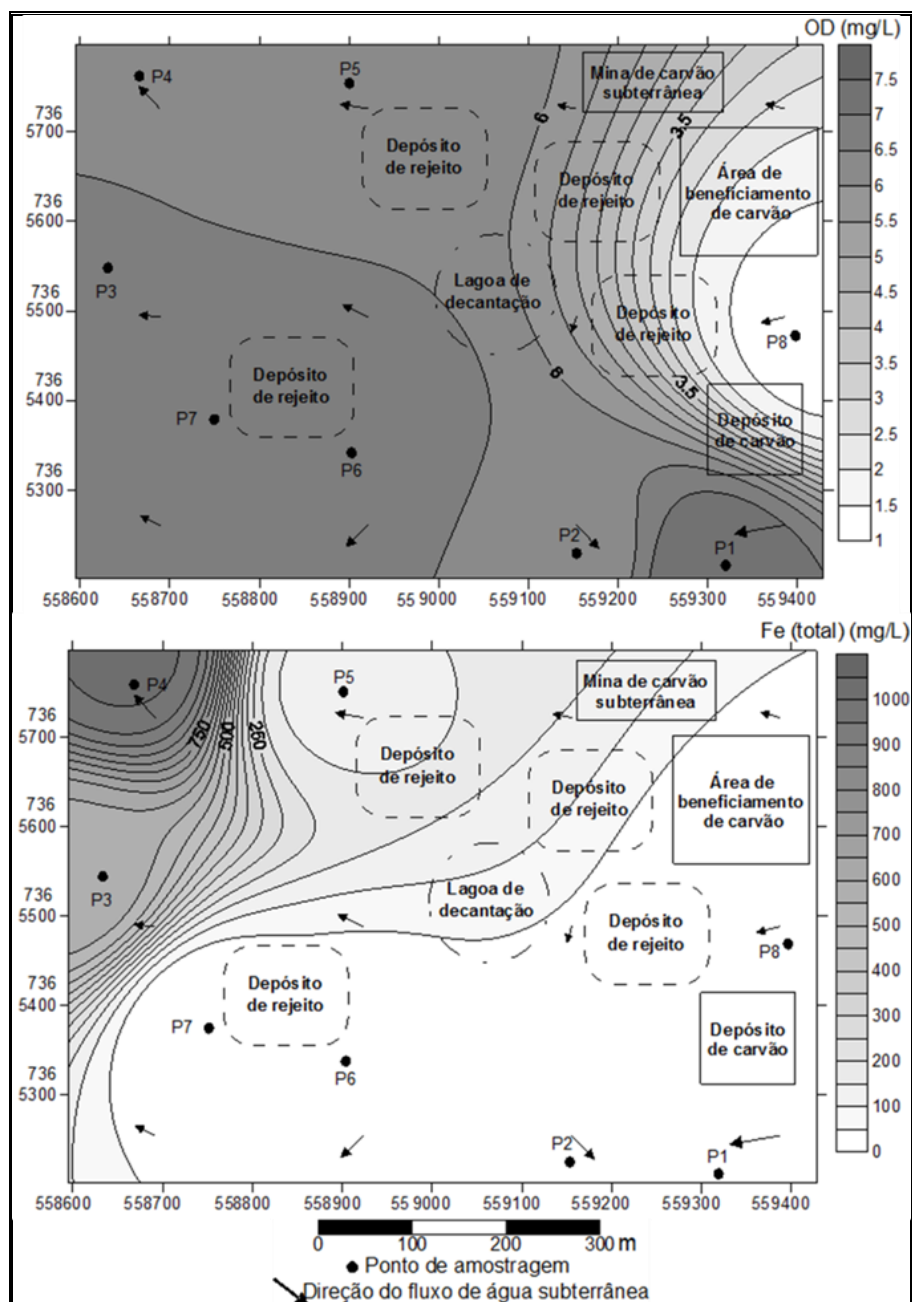


Figura 23 – Distribuição do OD e Fe(total) nas águas subterrâneas em Agosto/2013.

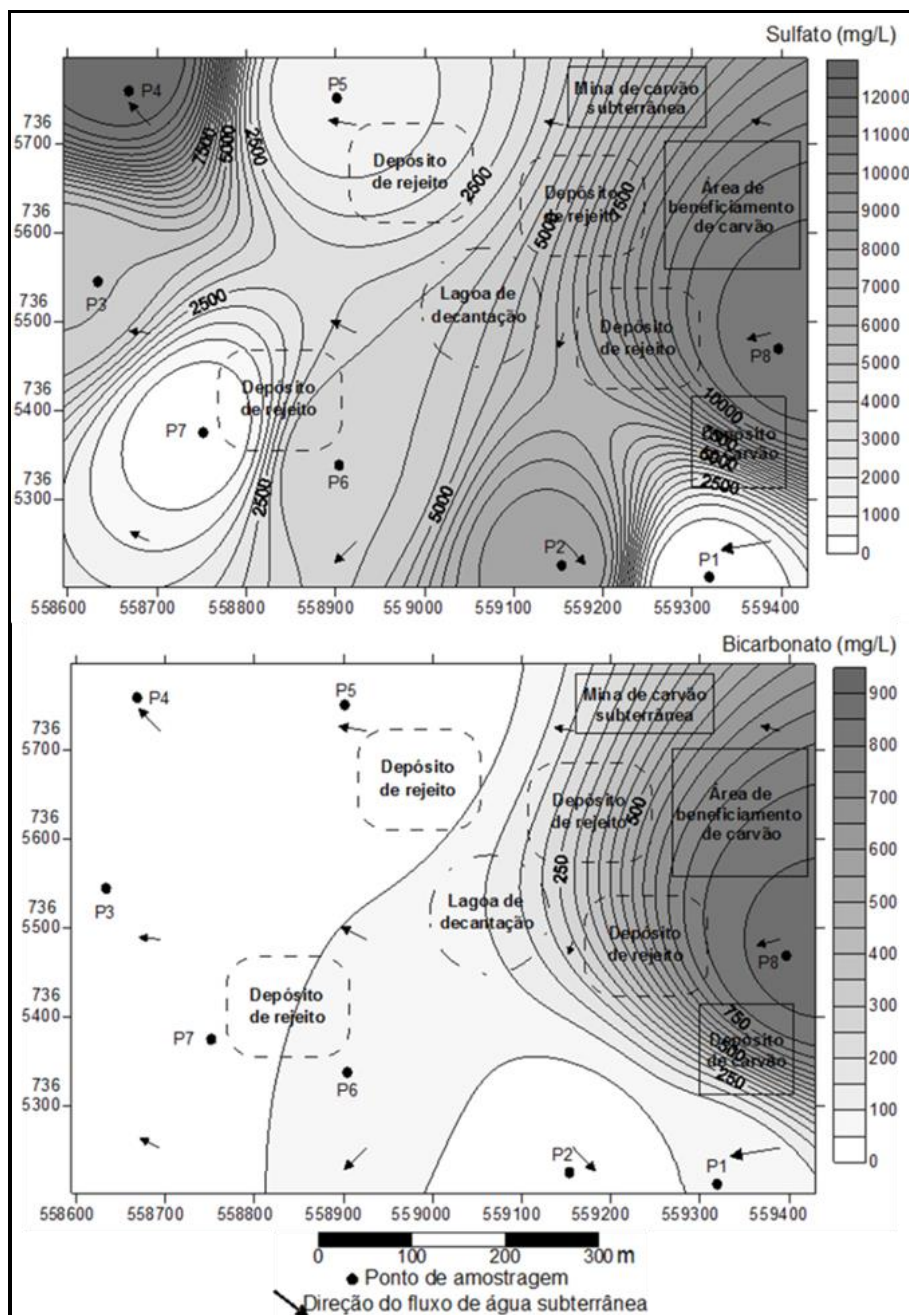


A representação dos dados espacialmente mostra que na estação seca o OD apresenta-se mais elevado pontos P1 a P7, indicando uma possível recarga na área, o que, combinado com o baixo valor de pH, indica a infiltração de efluentes ácidos e o intemperismo e lixiviação de minerais de sulfeto e ferro.

É possível notar que na região em que o pH apresentou-se como mais ácido o ferro total dissolvido exibiu a maior concentração. Os conteúdos de sulfato e ferro dissolvidos

nos pontos P3, P4 e P5 foram mais elevados provavelmente devido aos baixos valores de pH, indicando ocorrência de DAM nesta área.

Figura 24 – Distribuição do sulfato e bicarbonato nas águas subterrâneas em Agosto/2013.

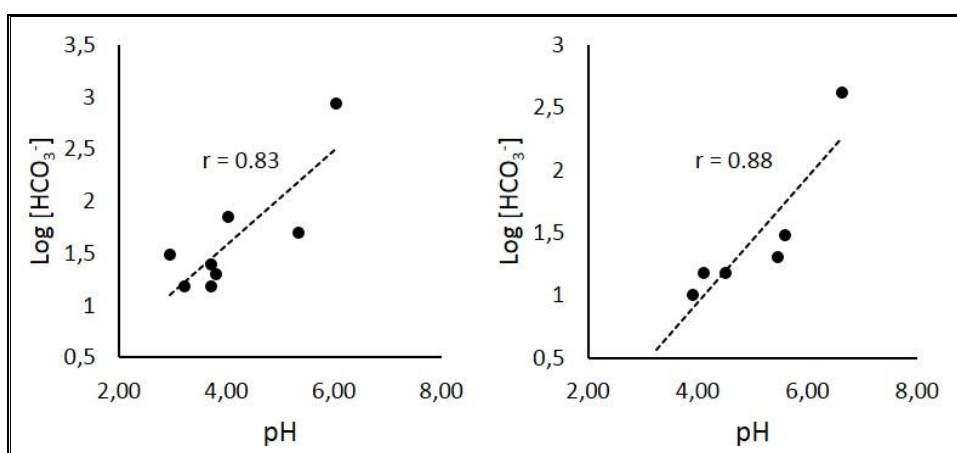


O bicarbonato mostrou as maiores concentrações na área de beneficiamento do carvão e das pilhas de rejeitos para ambos os meses monitorados. Isto pode ser devido ao fato de que carbonato e óxido de cálcio são acrescidos ao material depositado nas pilhas de rejeito para o controle do pH dos efluentes gerados. Outra possibilidade refere-se à presença de carbonato nos materiais geológicos locais, o que pode ser consumido conforme os efluentes ácidos movem-se de acordo com o fluxo de água subterrânea.

Algumas correlações estatísticas foram verificadas entre os parâmetros em ambos os meses monitorados e encontram-se nas Tabelas 1 e 2 do Anexo 1. Para o mês seco, a temperatura foi inversamente correlacionada com o OD ($r = -0,96$, coeficiente de correlação de Pearson com $\alpha = 0,05$) nas águas subterrâneas na estação seca, indicando a presença de menos oxigênio dissolvido nas águas a temperaturas mais elevadas.

A temperatura no período seco foi diretamente correlacionada com a CE ($r = 0,82$), sódio ($r = 0,97$), cálcio ($r = 0,95$), magnésio ($r = 0,97$) e bicarbonato ($r = 0,97$), indicando que estes elementos e composto são solubilizados e dissolvidos em uma taxa mais elevada de acordo com o aumento da temperatura da água. O pH foi correlacionada com bicarbonato, acompanhando o equilíbrio químico deste composto em solução ácida ($\text{HCO}_{3(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{CO}_{2(\text{aq})}$). Em ambos os períodos, pH e $\text{Log} [\text{HCO}_3^{-}]$ exibiram correlação significativa (Figura 25).

Figura 25 – Relações entre pH e bicarbonato para as águas subterrâneas, em Agosto/2013 (esquerda) e Fevereiro/2014 (direita).



O OD foi negativamente correlacionado com sódio ($r = -0,98$), potássio ($r = -0,76$), cálcio ($r = -0,96$), magnésio ($r = -0,98$) e bicarbonato ($r = -0,98$), em consequência da

relação inversa entre temperatura e oxigênio dissolvido. O sódio foi correlacionado positivamente com cálcio ($r = 0,98$), magnésio ($r = 0,99$) e bicarbonato ($r = 0,99$); o cálcio e magnésio correlacionaram-se positivamente com o bicarbonato ($r = 0,98$ e $1,0$, respectivamente) e o potássio com cálcio ($r = 0,78$), indicando que a lixiviação de rochas e solos é catalisada por aumento da temperatura. O ferro ferroso foi correlacionado com o ferro férrico ($r = 0,97$) e ambos com o nitrato ($r = 0,79$ e $0,90$, respectivamente). O bário correlacionou-se diretamente com o ferro férrico ($r = 0,85$), cloreto ($r = 0,79$) e nitrato ($r = 0,96$), ao passo que o cloreto correlacionou-se com sulfato ($r = 0,78$) e nitrato de ($r = 0,88$).

Alguns valores discrepantes dos parâmetros químicos foram verificados em alguns pontos amostrados na estação seca. Os SS exibiram valores anômalos nos pontos P2 (3.239,00 mg.L⁻¹), P4 (993,00 mg.L⁻¹) e P6 (1.364,00 mg.L⁻¹). Estes pontos de monitoramento de água subterrânea se localizam a jusante da área da mina, o que pode explicar o maior transporte de SS para as águas. A concentração de sódio foi elevada no ponto P8 (859,00 mg.L⁻¹), assim como as concentrações do magnésio (1.400,00 mg.L⁻¹), cálcio (196,00 mg.L⁻¹), bicarbonato (860,00 mg.L⁻¹) e sulfato (11.250,00 mg.L⁻¹). Este ponto localiza-se entre os depósitos de rejeito e a área de beneficiamento do carvão, o que pode justificar valores elevados destes elementos e compostos.

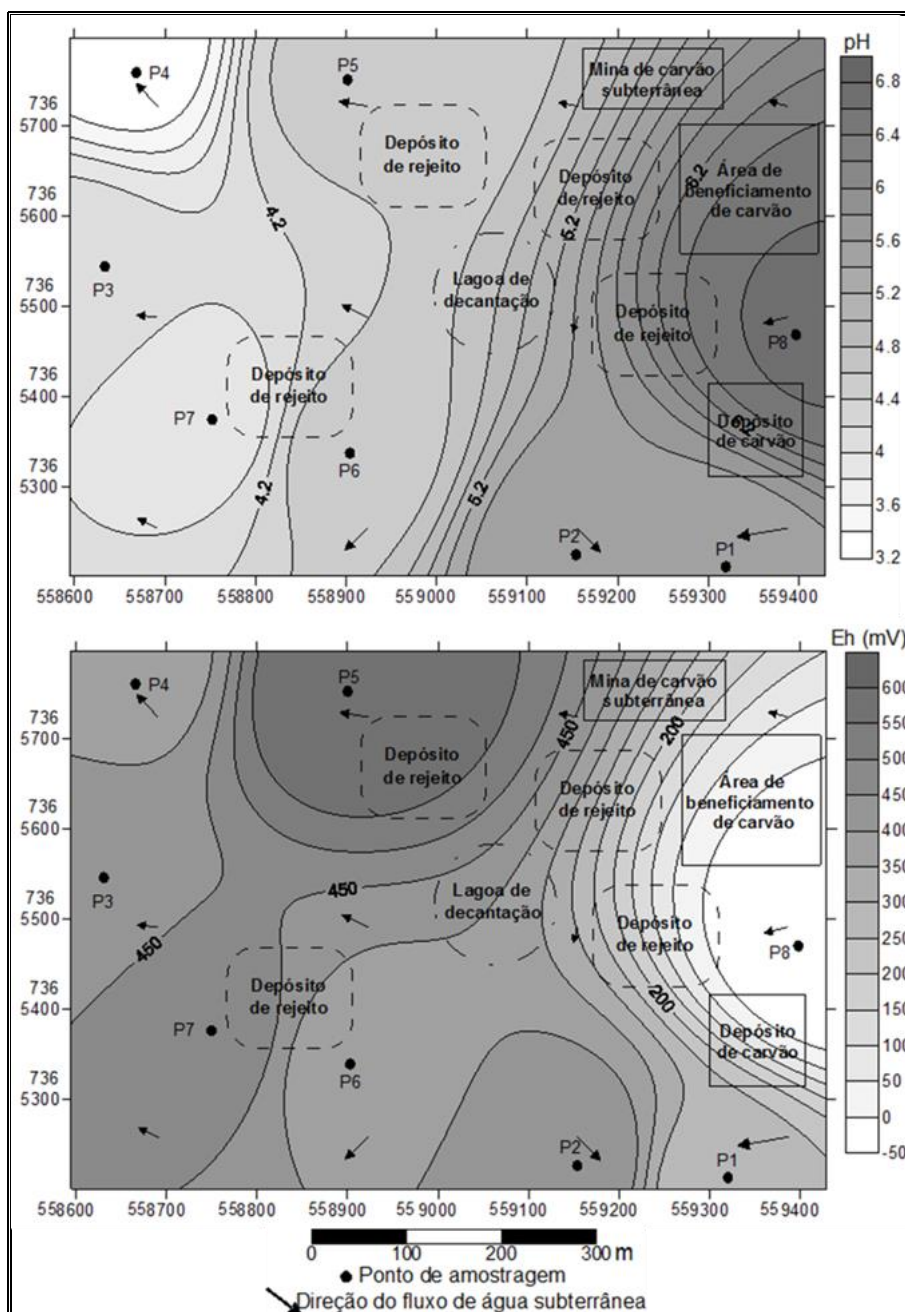
O sulfato apresentou concentrações acima da média em amostras de água subterrânea: P2 (7.875,00 mg.L⁻¹), P3 (4.521,00 mg.L⁻¹), P4 (12.375,00 mg.L⁻¹), P5 (1.250,00 mg.L⁻¹), P6 (3.980,00 mg.L⁻¹) e P8 (11.250,00 mg.L⁻¹) e em ambas as amostras de efluente. Este fato sugere a ocorrência da geração da DAM e do transporte do efluente ácido até as águas subterrâneas, fato corroborado pelo elevado teor de ferro férrico nos pontos P3 (566,00 mg.L⁻¹), P4 (988,00 mg.L⁻¹), P5 (131,00 mg.L⁻¹) e E2 (2.824,00 mg.L⁻¹) e de alumínio nos pontos P2 (2.080,00 mg.L⁻¹), P3 (1.067,00 mg.L⁻¹), P4 (2.542,00 mg.L⁻¹), P6 (1.090,00 mg.L⁻¹) e E2 (1.317,50 mg.L⁻¹). O nitrato elevado em P4 (580,00 mg.L⁻¹) pode ser devido à infiltração direta no poço de efluentes superficiais, considerando que no entorno da mineração existe área de pastagem e dessedentação animal. Neste ponto, portanto, a infiltração de efluentes superficiais pode conferir um controle maior na química das águas do que a própria DAM.

No mês mais chuvoso, ao contrário do comportamento verificado no mês seco para as amostras de efluente, as concentrações de ferro, sulfato e outras espécies químicas (cloreto, bicarbonato, nitrato, sódio, cálcio, magnésio, bário e alumínio) foram mais

elevadas na amostra E2 (amostrada no depósito de rejeito com adição de CaCO_3) do que na E1 (amostrada no depósito sem controle da acidez).

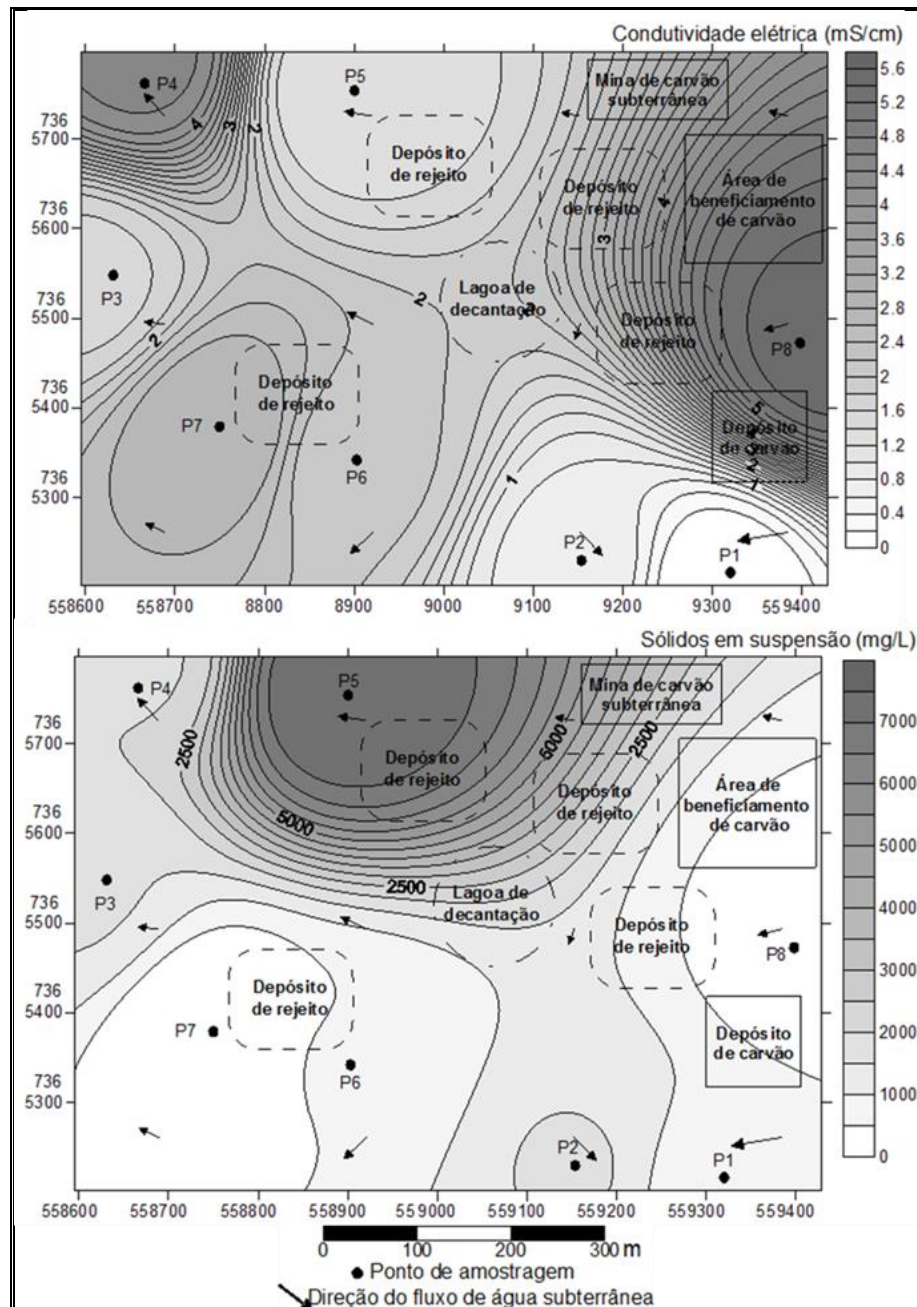
A seguir (Figura 26 a Figura 29) encontram-se os mapas de distribuição do pH, CE, OD, Eh, SS e ferro total dissolvido para as águas subterrâneas no mês chuvoso.

Figura 26 – Distribuição do pH e Eh nas águas subterrâneas em Fevereiro/2014.



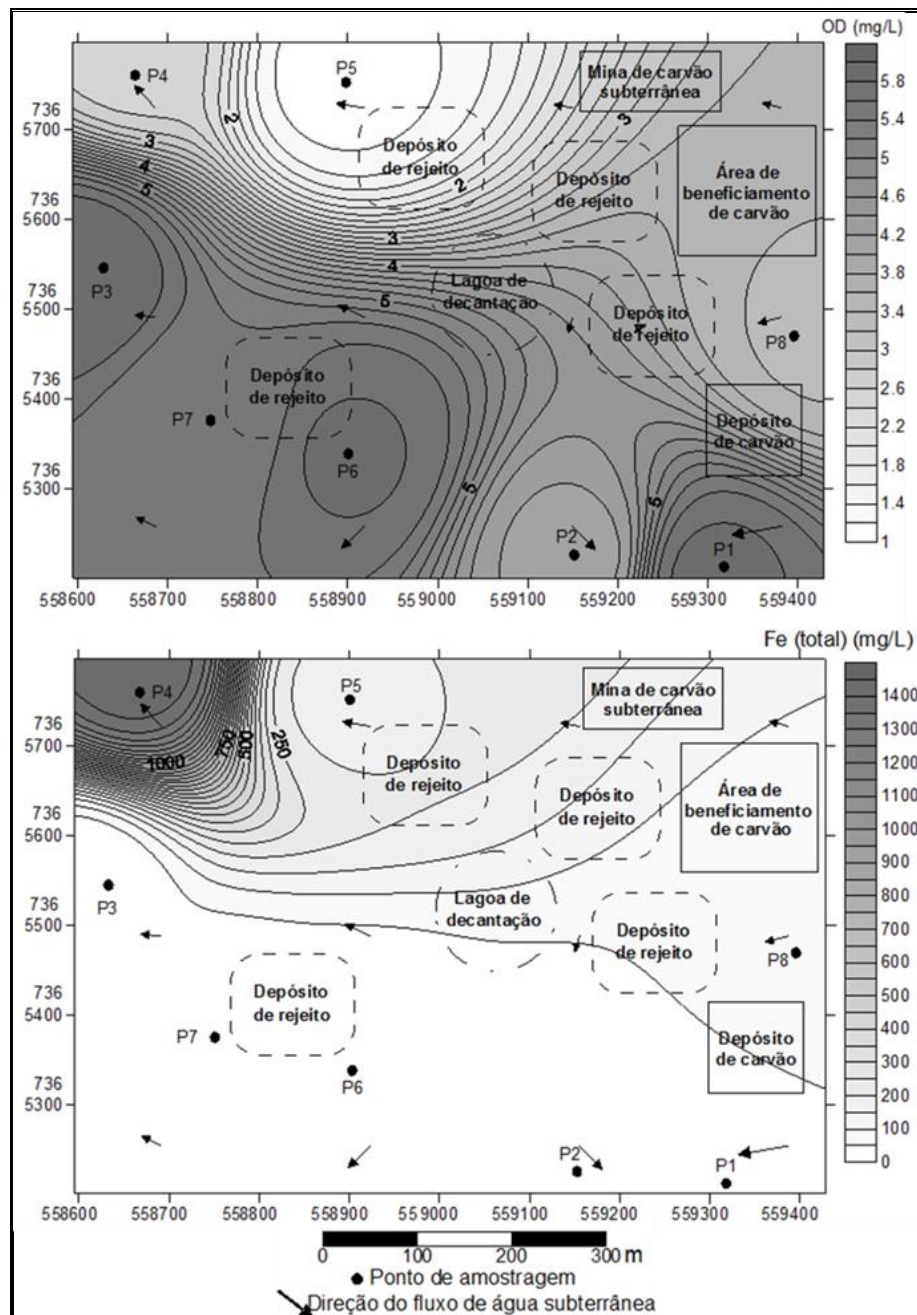
Segundo o comportamento no mês seco, o pH apresentou os valores mais elevados na região a jusante da planta da mina, sendo que no ponto de valor mais ácido da água, a concentração de ferro total também foi a mais elevada.

Figura 27 – Distribuição da CE e SS nas águas subterrâneas em Fevereiro/2014.



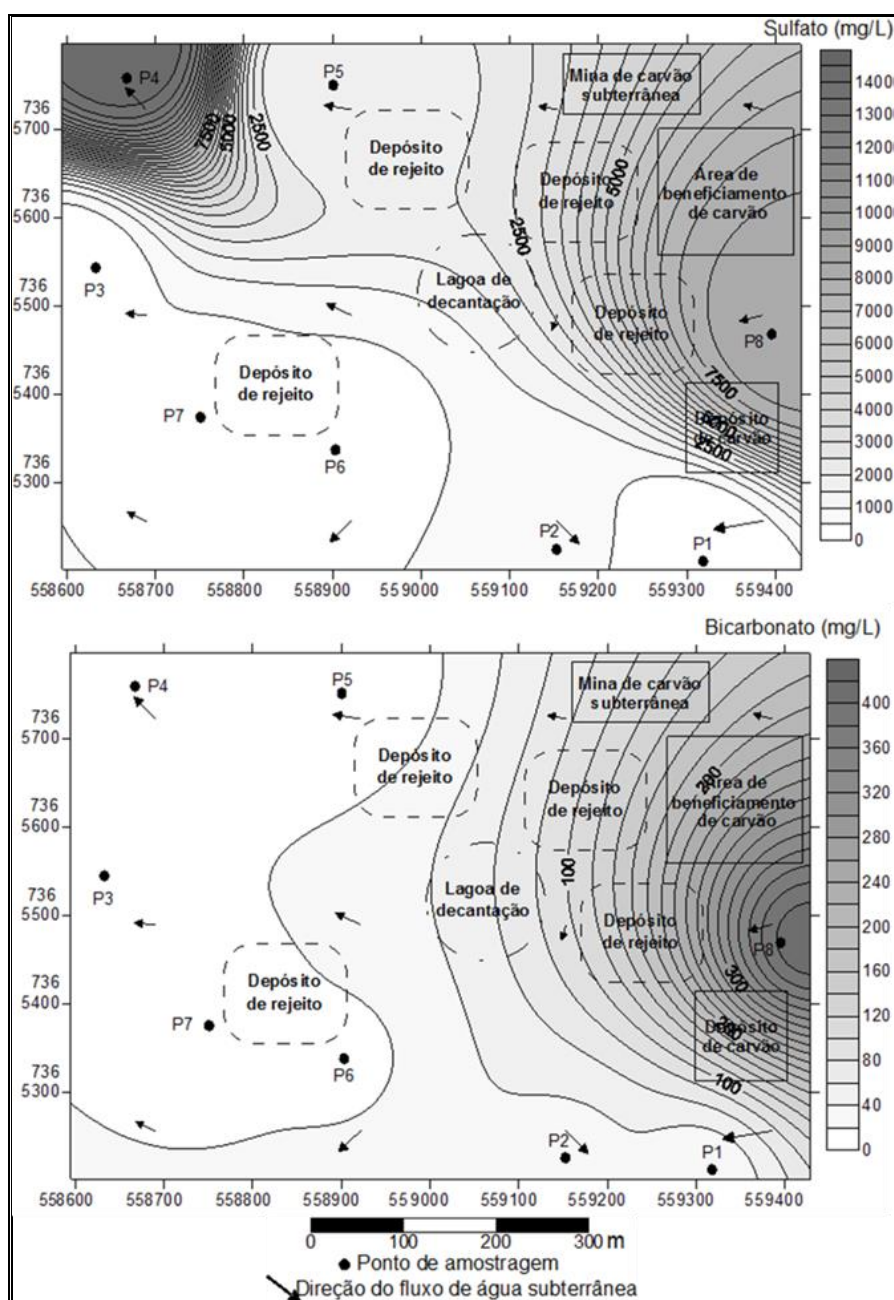
A CE apresentou-se menor, de forma geral, onde os SS foram também menos concentrados, em especial nos pontos P2, P6 e P7.

Figura 28 – Distribuição do OD e Fe(total) nas águas subterrâneas em Fevereiro/2014.



A concentração de ferro total foi mais elevada no ponto em que as águas subterrâneas exibiram o valor de pH mais baixo.

Figura 29 – Distribuição do sulfato e bicarbonato nas águas subterrâneas em Fevereiro/2014.



O oxigênio dissolvido apresentou maiores valores nas regiões em que o pH se apresentou mais ácido e cujas concentrações de bicarbonato e sulfato foram menores, no mês mais seco (Figuras 21, 23 e 24). O mesmo comportamento foi verificado no mês mais chuvoso (Figuras 26, 28 e 29).

Estas relações podem ser indicativas da presença da atividade microbiana que, ao consumir os nutrientes, promovem a diminuição do pH do meio, podendo causar um aumento da taxa de lixiviação de metais para as águas.

Durante a estação chuvosa, o pH das águas subterrâneas correlacionou-se inversamente com sílica ($r = -0,92$) e cloreto ($r = -0,88$), indicando que as condições mais ácidas podem favorecer a lixiviação da matriz rochosa dos aquíferos. Os SS correlacionaram-se com cálcio ($r = 0,99$), bário ($r = 0,97$) e nitrato de ($r = 0,97$), indicando processos de dissolução que afetam o conteúdo e quantidade do material particulado e dos constituintes dissolvidos ou a infiltração de soluções.

O sódio correlacionou-se diretamente com bicarbonato ($r = 0,99$), o bário com nitrato ($r = 1,00$) e o cálcio com bário ($r = 0,99$) e nitrato ($r = 0,99$). O ferro ferroso correlacionou-se com o ferro férrico ($r = 0,99$), alumínio ($r = 1,00$) e sílica ($r = 0,96$), ao passo que o ferro férrico correlacionou-se com alumínio ($r = 0,98$). A DQO correlacionou-se diretamente com o ferro ferroso ($r = 0,96$), ferro férrico ($r = 0,91$) e alumínio ($r = 0,97$), possivelmente devido à afinidade destes elementos com a matéria orgânica.

Alguns valores discrepantes de concentração foram também observados no mês chuvoso. A DQO apresentou valores elevados nos pontos P4 (181,28 mg.L⁻¹) e E1 (190,08 mg.L⁻¹). O valor elevado no ponto P4, localizado a jusante da mineração, pode indicar a presença de grande quantidade de matéria orgânica e outros compostos passíveis de serem oxidados, provenientes dos efluentes da mineração. Os SS apresentaram concentrações elevadas nas amostras P2 a P5, a jusante da área da mina.

Ainda no mês chuvoso, o sódio exibiu elevado conteúdo em P8 (1.009 mg.L⁻¹), o cálcio em P5 (240 mg.L⁻¹), o bicarbonato em P8 (420 mg.L⁻¹) e o sulfato em P4 (14.400 mg.L⁻¹), P5 (1550 mg.L⁻¹), P8 (8300 mg.L⁻¹), E1 (14.700 mg.L⁻¹) e E2 (3.400 mg.L⁻¹). O ferro ferroso (910 mg.L⁻¹) e ferro férrico (520 mg.L⁻¹) foram elevados em P4; na amostra de efluente E1, o ferro férrico (790 mg.L⁻¹) e ferro ferroso (1300 mg.L⁻¹) também foram elevados e o alumínio foi elevado em P4 (4100 mg.L⁻¹) e E1 (1.132 mg.L⁻¹). Todos estes valores sugerem a geração de DAM ou infiltração de efluentes ácidos no aquífero.

Geldenhuis e Bell (1998) encontraram um efeito significativo da precipitação pluviométrica sobre as águas subterrâneas a jusante de uma área de mineração de carvão na África do Sul, especialmente sobre a CE e os sais dissolvidos que apresentaram valores menores com o aumento da precipitação, apesar dos valores de pH não alterarem significativamente durante o período chuvoso. No entanto, diferentes tendências foram

encontradas na área em estudo. No período de chuvas, as amostras de água subterrânea exibiram maiores valores médios de temperatura (14%), CE (21%), pH (15%), DQO (68%), SS (2 vezes) e da concentração de ferro ferroso (20 vezes) em comparação com aqueles da estação seca.

A maior concentração de ferro ferroso nas águas subterrâneas do mês chuvoso pode indicar uma geração maior de DAM a partir da oxidação de minerais de sulfeto. As concentrações mais elevadas de DQO e de SS pode ser devido à maior quantidade de matéria orgânica e de outros compostos lixiviados e transportados pela água da chuva. Por outro lado, alguns parâmetros exibiram baixos valores médios no mês chuvoso: OD (28%), magnésio (6 vezes), de ferro férrico (2,5 vezes), bário (4 vezes) e de alumínio (2 vezes). Sódio, potássio, cálcio, fosfato e sílica não exibiram uma variação acentuada nos períodos monitorados.

A concentração média do cloreto de cerca de 4 vezes mais elevada no mês chuvoso provavelmente devido à maior taxa de dissolução de argilominerais e silicatos com uma maior taxa de geração de DAM foi contrária às concentrações médias verificadas para os demais ânions, uma vez que menores valores foram encontrados para o bicarbonato e sulfato (2 vezes) e nitrato (21 vezes).

Ressalta-se que, na área, a mineração de carvão ocorre há mais de meio século e deixou na área extensas galerias subterrâneas, que podem atuar como fontes adicionais de DAM e de metais nas águas subterrâneas.

5.1.3 Efeitos da DAM sobre os efluentes e águas superficiais

As águas do rio Laranjinha e do ribeirão das Pedras exibiram valores de pH mais ácidos a jusante da mina (L2 e RP2), além de menores valores de CE e de OD e maiores teores de SS, o que pode estar ligado à descarga de efluentes relacionados com a atividade mineira. De forma análoga, na estação seca, os valores das concentrações de sódio e sulfato foram mais elevados a jusante da mina para ambos os corpos d' água.

Para o rio Laranjinha, potássio, cálcio, sílica, cloreto, nitrato e fosfato foram também mais elevados a jusante da mina. O mesmo comportamento pode ser verificado para alguns parâmetros: para o ribeirão das Pedras, sódio, potássio, magnésio, alumínio, sílica, sulfato e fosfato foram superiores a jusante, e, para o rio Laranjinha, DQO, sódio, potássio, cálcio, magnésio, férrico ferro, cloreto, sulfato e fosfato foram maiores a jusante da mina.

Na estação chuvosa, as águas do rio Laranjinha e do ribeirão das Pedras exibiram pH mais ácido a jusante da mina, CE e OD menores e maiores concentrações de SS, o que pode estar relacionado com a descarga de efluentes produzidos durante as atividades de mineração. Do mesmo modo, as concentrações de sódio e sulfato foram maiores a jusante da mina para ambos os rios. Para o rio Laranjinha, o potássio, cálcio, sílica, cloreto, nitrato e fosfato foram também maiores a jusante da área de mineração.

As amostras de efluentes apresentaram temperaturas mais elevadas em comparação com amostras de rios e águas subterrâneas. Na estação seca, a amostra de efluente E1, composta por material coletado diretamente da canalização da drenagem da pilha de rejeito mais antiga (sem carbonato adicionado), apresentou pH mais elevado do que E2, que compreende efluente drenado do depósito de despejo com adição de material carbonático para controle do pH e com impermeabilização na base. Embora não tenha sido feito correção do pH com adição de material calcário no ponto onde a amostra E1 foi coletada, esta exibiu menor acidez, CE, DO, DQO, ferro, alumínio, bário, cálcio, cloreto e sulfato. Isto pode indicar uma taxa menor de geração de DAM no depósito mais antigo de rejeito, seguido de menor taxa de lixiviação de metais e maior taxa de imobilização de metais em solução.

Já na estação chuvosa, as concentrações de ferro, sulfato e outras espécies químicas (cloreto, bicarbonato, nitrato, sódio, cálcio, magnésio, bário e alumínio) foram maiores no ponto E2 do que em E1, e o pH foi mais ácido em E1, provavelmente devido à maior taxa de produção de DAM no período mais chuvoso.

5.1.4 Relações químicas e indicadores da DAM

Algumas relações químicas indicam a ocorrência da geração da DAM na área em estudo. No mês mais seco, baixos valores de pH e elevados teores de ferro e sulfato indicam que a oxidação da pirita ocorre. Estas condições químicas foram encontradas nas amostras P3, P4, P5, P6, E1 e E2 no mês seco e nas amostras P4, P5, P8, E1 e E2 no mês chuvoso. No mês mais úmido, baixos valores de pH e concentrações elevadas de sulfato são encontrados nas amostras P2 a P8 e nas amostras E1 e E2, muito provavelmente decorrentes da oxidação de pirita.

Por outro lado, a acidificação da água subterrânea em função da reação de oxidação da pirita pode ser um processo reversível. Uma vez formada a DAM, sua interação com

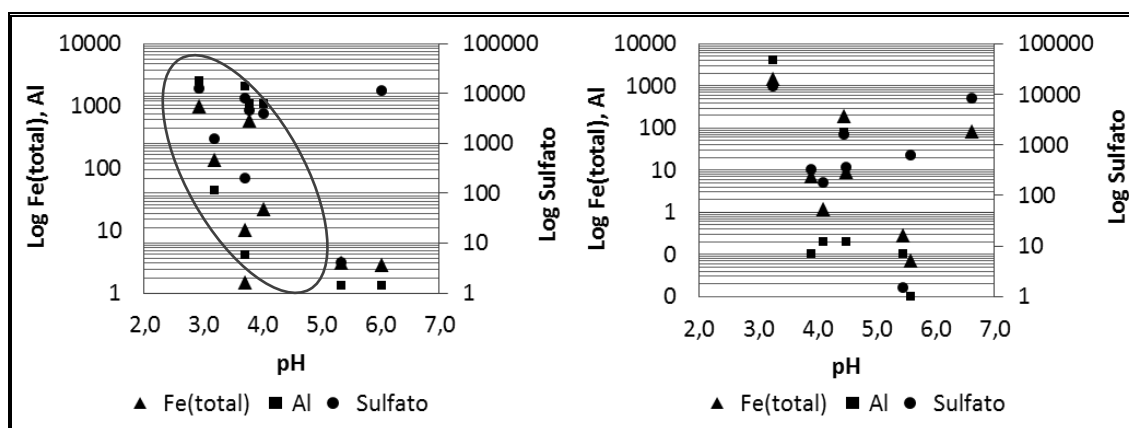
materiais alcalinos pode causar a remoção de metais em solução, além de neutralizar a acidez. Dessa forma, águas com elevados teores de sulfato e baixos teores de ferro podem ser indicativo de DAM gerada previamente e controlada com o passar do tempo.

Isto pode ser notado nas amostras P1 e P8, em que o pH foi menos ácido em comparação com as demais amostras de água subterrânea (5,34 e 6,04, respectivamente), os teores de ferro total ($3,01 \text{ mg.L}^{-1}$ e $2,80 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente) e alumínio ($1,3 \text{ mg.L}^{-1}$ para ambas as amostras) foram baixos e, em contrapartida, as concentrações de bicarbonato foram elevadas (50 mg.L^{-1} e 860 mg.L^{-1} , respectivamente), indicando que a DAM foi gerada em um primeiro estágio mas que nos dias atuais encontra-se em menor taxa de produção ou em estabilização.

Da mesma forma que no mês mais seco, a neutralização da DAM pode ser notada nas amostras P2, P3, P6 e P7 durante o período chuvoso, que apresentaram elevadas concentrações de sulfato e baixas concentrações de ferro. Para os pontos P1, P2, P3, P6 e P7, foi verificado baixo conteúdo de ferro dissolvido. As concentrações menos elevadas de ferro nestes pontos pode ser devido à precipitação desse elemento na forma de (hidr)óxidos.

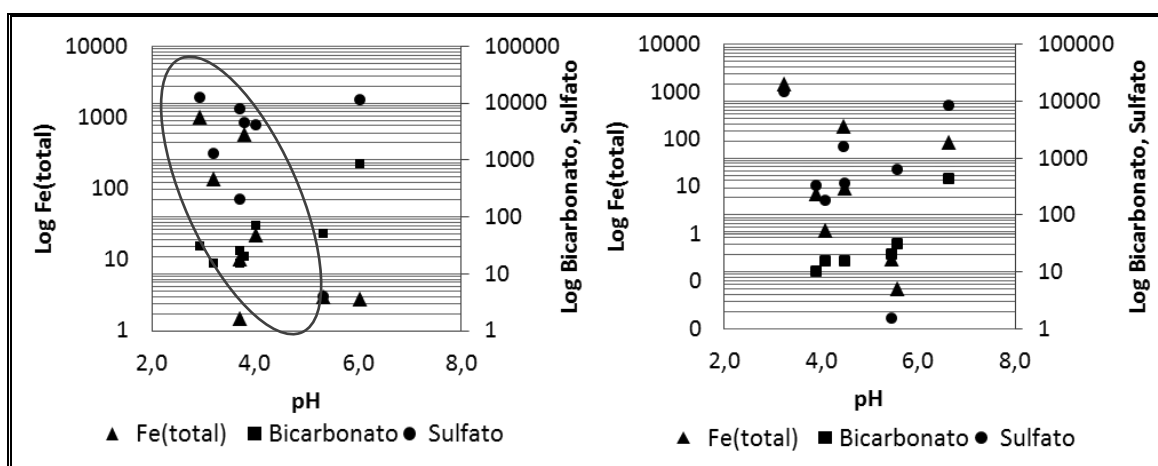
Para as águas subterrâneas, as concentrações de ferro mais elevadas foram observadas nas amostras com pH abaixo ou próximo de 3 e é possível notar uma ligeira tendência de aumento das concentrações de sulfato, ferro e alumínio com a acidificação das amostras no mês seco (Figura 30). Essa tendência não foi observada durante o mês chuvoso.

Figura 30 – Relações entre pH, ferro total, sulfato e alumínio para as águas subterrâneas coletadas em Agosto/2013 (esquerda) e Fevereiro/2014 (direita).



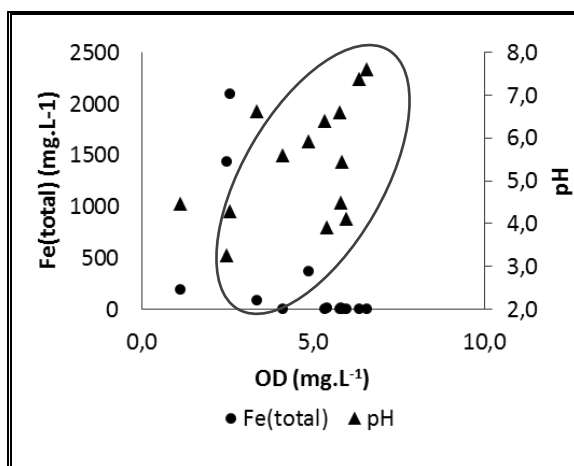
No mês seco, observou-se um leve aumento do pH com a concentração de bicarbonato nas amostras de água subterrânea, em adição com o aumento do ferro total e sulfato com a acidificação das amostras (Figura 31). De acordo com esta tendência, o material de carbonato naturalmente presente na litologia local ou adicionado durante o tratamento da DAM pode reduzir o teor de ferro em solução. Essas relações foram menos pronunciadas durante o mês chuvoso.

Figura 31 – Relações entre pH, ferro total, bicarbonato e sulfato para as águas subterrâneas coletadas em Agosto/2013 (esquerda) e Fevereiro/2014 (direita).



A taxa de produção de DAM depende também da concentração de oxigênio dissolvido na solução. A oxigenação da água pode afetar a taxa de geração de drenagem ácida uma vez que O_2 atmosférico é necessário para a oxidação da pirita e para a regeneração do Fe^{3+} . Em águas mal aeradas, a oxidação da pirita pode ocorrer lentamente e isso pode ser refletido no pH soluções, que adquire valores menos ácidos. Esta relação não pôde ser verificada a partir dos dados obtidos, conforme a Figura 32, que ilustra o aumento do pH com o aumento do teor de OD das águas e uma leve tendência de diminuição do ferro dissolvido com o teor de oxigênio dissolvido das amostras.

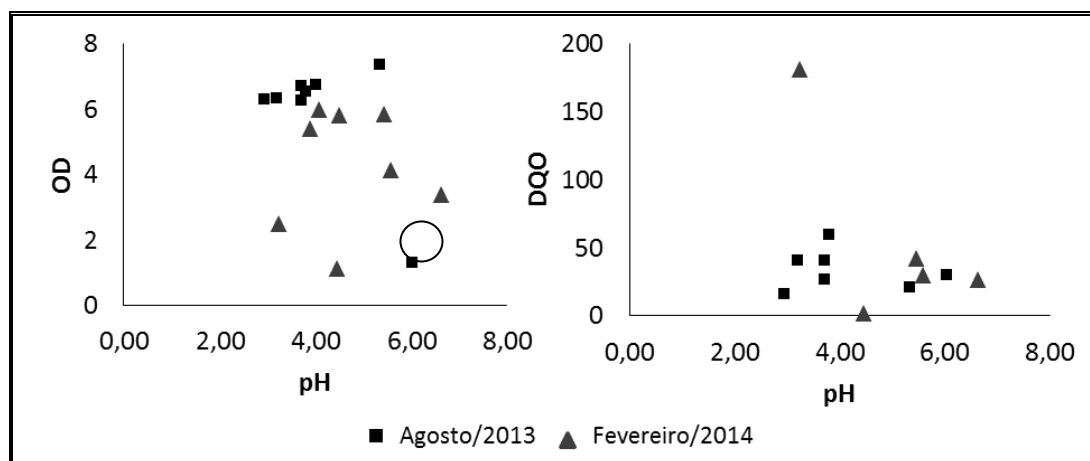
Figura 32 – Relações entre pH, ferro total e OD por amostras coletadas em Fevereiro/2014.



A relação entre o pH e OD pode ser melhor visualizada na Figura 33, juntamente com a relação entre pH e DQO. Foi verificado um aumento no conteúdo de OD com o pH em Agosto/2013, ao se desconsiderar a amostra P8 (sublinhada no gráfico). A acidificação das amostras apresentou uma ligeira tendência, porém não significativa, em diminuir com o aumento da DQO no mês seco. Não houve correlação evidente entre esses parâmetros no mês chuvoso.

Em relação aos rios, a CE e os SS foram mais elevados a jusante do rio Laranjinha e do ribeirão das Pedras (RP2 e L2) na estação seca. As águas do rio Laranjinha também apresentaram menor pH a jusante da mina, em ambos os meses. Esta característica foi mais pronunciada no mês chuvoso, que apresentou também concentração de SS mais elevada, o que pode ser ligado à descarga de efluentes e à maior descarga de sedimento na drenagem via escoamento superficial.

Figura 33 – Relações entre pH, DQO e OD (Agosto/2013 e Fevereiro/2014).



Para a investigação da ocorrência da DAM em águas naturais, alguns parâmetros vêm sendo propostos como indicadores químicos da influência de efluentes ácidos na composição natural das águas. Gray (1996) propôs que os níveis de CE e de sulfato podem ser utilizados como indicadores de DAM após observar que a CE ($\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$) pode ser utilizada para prever a concentração de sulfato ($\text{mg}.\text{L}^{-1}$) em águas fluviais afetadas por DAM e por escoamento superficial de efluentes em uma área de mina de cobre na Irlanda.

Na área investigada em Figueira, sulfato e CE, em todas as amostras, apresentaram correlação significativa, como também verificado entre o sódio e a CE. Utilizando-se análise de regressão, relações logarítmicas foram encontradas entre a CE e concentração de sulfato nas águas superficiais mais os efluentes para ambos os períodos de amostragem, como mostrado na Tabela 4. Os dados foram semelhantes aos encontrados por Gray (1996), cuja equação por ele descrita foi $\text{Log}[\text{SO}_4^{2-}] = 1.51 \times \text{LogCE} - 1.85$, $r^2=0.98$.

As diferenças entre as equações propostas por Gray (1996) e aquelas descritas na Tabela 4 podem ser resultado de condições climáticas diferentes. Em áreas tropicais, o intemperismo químico às vezes é favorecido em relação aos processos que ocorrem em áreas temperadas e condutividade elétrica (quantidade de eletrólitos dissolvido em água) pode aumentar. Adicionalmente, diferentes associações minerais podem explicar as diferentes relações entre CE e sulfato dissolvido nas águas. No depósito de carvão em Figueira, o principal mineral de sulfureto é a pirita (FeS_2). Calcopirita (CuFeS_2) e outros minerais de sulfureto contendo Fe, Cu, As, Sb, Bi, Se e Mo, que ocorrem na área estudada por Gray (1996), também podem originar soluções ácidas, no entanto, eles não são

comumente associados com horizontes de carvão (BERGHORN e HUNZEKER, 2001) e a geração de soluções ácidas, neste caso, pode ser processada em uma taxa diferente.

Tabela 4 – Regressão linear para equações com os valores das concentrações de sulfato, condutividade elétrica, sódio e ferro total.

Agosto/2013		Fevereiro/2014	
Amostras totais (águas subterrânea e fluvial + efluentes)			
Regressão linear	r ²	Regressão linear	r ²
Log[SO ₄ ²⁻] = 1.56 x LogCE + 3.06	0.81	Log[SO ₄ ²⁻] = 1.59 x LogCE + 0.65	0.89
Log[Fe _(total)] = 1.26 x LogCE + 1.21	0.42	Log[Fe _(total)] = 1.52 x LogCE + 1.04	0.58
Log[Na] = 0.80 x LogCE + 1.65	0.73	Log[Na] = 0.89 x LogCE + 1.63	0.81
Log[SO ₄ ²⁻] = 0.67 x Log[Fe _(total)] + 2.08	0.57	Log[SO ₄ ²⁻] = 0.70 x Log[Fe _(total)] + 1.85	0.69
Log[SO ₄ ²⁻] = 1.52 x Log[Na] + 0.48	0.68	Log[SO ₄ ²⁻] = 1.56 x Log[Na] + 0.09	0.83
Águas subterrâneas + efluentes			
Regressão linear	r ²	Regressão linear	r ²
Log[SO ₄ ²⁻] = 1.31 x LogCE + 3.18	0.67	Log[SO ₄ ²⁻] = 1.63 x LogCE + 2.62	0.82
Log[Fe _(total)] = 0.58 x LogCE + 1.56	0.12	Log[Fe _(total)] = 1.57 x LogCE + 1.05	0.45
Log[Na] = 0.65 x LogCE + 1.72	0.51	Log[Na] = 0.10 x LogCE + 1.57	0.75
Log[SO ₄ ²⁻] = 0.47 x Log[Fe _(total)] + 2.53	0.25	Log[SO ₄ ²⁻] = 0.60 x Log[Fe _(total)] + 2.12	0.61
Log[SO ₄ ²⁻] = 1.14 x Log[Na] + 1.28	0.42	Log[SO ₄ ²⁻] = 1.37 x Log[Na] + 0.52	0.77
Águas superficiais + efluentes			
Regressão linear	r ²	Regressão linear	r ²
Log[SO ₄ ²⁻] = 1.76 x LogCE + 3.05	0.95	Log[SO ₄ ²⁻] = 1.77 x LogCE + 2.87	0.98
Log[Fe _(total)] = 2.05 x LogCE + 1.39	0.73	Log[Fe _(total)] = 2.06 x LogCE + 1.59	0.88
Log[Na] = 0.95 x LogCE + 1.68	0.98	Log[Na] = 0.98 x LogCE + 1.82	0.99
Log[SO ₄ ²⁻] = 0.67 x Log[Fe _(total)] + 1.91	0.79	Log[SO ₄ ²⁻] = 0.76 x Log[Fe _(total)] + 1.56	0.89
Log[SO ₄ ²⁻] = 1.81 x Log[Na] - 0.01	0.93	Log[SO ₄ ²⁻] = 1.78 x Log[Na] - 0.38	0.98
Nível de significância alfa = 0,050; [SO ₄ ²⁻], [Fe _(total)], [Na] = mg.L-1; CE = mS.cm-1			

Nível de significância alfa = 0,050; $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{Fe}_{(\text{total})}]$, $[\text{Na}]$ = mg.L⁻¹; CE = mS.cm⁻¹

Foram observadas correlações significativas entre a CE, sulfato e sódio para a maioria das amostras em ambos os períodos de amostragem. Água pura apresenta baixos valores de CE, que aumenta significativamente com a adição de eletrólitos na solução. O sódio é um importante analito que compõe a química natural das águas em Figueira e sua concentração nas águas subterrâneas variou em diferentes ordens de grandeza para ambas as estações seca e chuvosa, como consequência de interações entre a água, solo e rochas, velocidade do fluxo da água subterrânea, taxa de recarga do aquífero, composição das soluções ácidas de infiltração e outros fatores.

Correlações significativas entre sódio e sulfato foram encontradas para águas subterrâneas e superficiais em alguns casos, sugerindo o uso de sódio como um indicador

DAM na área. No mês mais seco, maiores teores de sódio foram observados, assim, a aplicabilidade de sódio como um indicador da contaminação das águas por DAM deve levar em consideração os valores de fundo deste elemento nos rios e nas águas subterrâneas.

O ferro total apresentou correlação significativa com a CE e sulfato nas águas superficiais. Apesar disso, o uso de ferro como um indicador deve ser melhor investigado. Dependendo do pH, este elemento pode estar na forma de precipitado, não permanecendo em solução. Para as águas superficiais, o pH esteve superior a 6 em ambos os períodos, permitindo a precipitação do ferro. Além disso, um aumento no teor total de ferro não foi observado a jusante em relação ao ponto de amostragem localizado a montante da mina. No caso das águas subterrâneas, a correlação entre estes parâmetros não foi pronunciada e, devido às condições químicas que governam o equilíbrio do ferro em solução, a sua utilização como um indicador da qualidade da água torna-se restrita.

5.1.5 Parâmetros radioquímicos das águas

A Tabela 5 exhibe os dados de concentração de atividade do radônio (^{222}Rn) e rádio (^{226}Ra) nas amostras para ambos os períodos e a Tabela 6 exhibe os valores das concentrações de atividade para isótopos de urânio e algumas relações isotópicas.

Tabela 5 – Concentração da atividade (Bq.L^{-1}) de radônio (^{222}Rn) e rádio (^{226}Ra) e valores das razões $^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}$.

Amostra	Agosto/2013			Fevereiro/2014		
	^{222}Rn	^{226}Ra	$^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}$	^{222}Rn	^{226}Ra	$^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}$
E1	$2,24 \pm 0,66$	$0,18 \pm 0,08$	6,00	$8,92 \pm 1,48$	$0,22 \pm 0,11$	2,33
E2	$4,06 \pm 0,9$	$0,15 \pm 0,08$	2,68	$5,43 \pm 1,61$	$0,45 \pm 0,17$	3,58
P1	$44,73 \pm 3,23$	$0,31 \pm 0,13$	12,44	$41,15 \pm 3,27$	$0,20 \pm 0,1$	40,55
P2	$1,22 \pm 0,72$	$0,12 \pm 0,06$	27,07	$0,89 \pm 0,41$	$0,19 \pm 0,1$	12,07
P3	$1,73 \pm 0,89$	$0,37 \pm 0,13$	144,29	$1,58 \pm 0,81$	$0,41 \pm 0,14$	205,75
P4	$4,06 \pm 0,89$	$0,15 \pm 0,08$	10,17	$3,94 \pm 1,05$	$0,28 \pm 0,12$	4,68
P5	$7,85 \pm 1,21$	$0,2 \pm 0,09$	4,68	$8,56 \pm 1,28$	$0,37 \pm 0,15$	3,85
P6	$12,67 \pm 1,62$	$0,18 \pm 0,08$	27,07	$17,76 \pm 2,02$	$0,43 \pm 0,17$	14,07
P7	$9,59 \pm 1,87$	$0,12 \pm 0,07$	39,25	$5,68 \pm 1,11$	$0,61 \pm 0,23$	23,14
P8	$1,26 \pm 0,62$	$0,3 \pm 0,11$	70,39	$0,7 \pm 0,12$	$0,28 \pm 0,12$	41,30
RP1	$1,37 \pm 0,42$	$0,22 \pm 0,09$	79,92	$0,82 \pm 0,28$	$0,21 \pm 0,11$	9,31
RP2	$0,8 \pm 0,26$	$0,23 \pm 0,09$	4,20	$0,78 \pm 0,31$	$0,25 \pm 0,13$	2,50
L1	$0,84 \pm 0,42$	$0,14 \pm 0,07$	3,48	$0,56 \pm 0,4$	$0,24 \pm 0,12$	3,12
L2	$0,83 \pm 0,31$	$0,31 \pm 0,11$	6,23	$0,43 \pm 0,21$	$0,12 \pm 0,09$	3,90

Tabela 6 – Concentração da atividade (Bq.L⁻¹) de ²³⁸U e ²³⁴U e razões isotópicas (R.A.) para as amostras de efluente, águas superficial e subterrânea.

Amostra	Agosto/2013					Fevereiro/2014				
	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁴ U/ ²³⁸ U	²²⁶ Ra/ ²³⁸ U	²²² Rn/ ²³⁸ U	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁴ U/ ²³⁸ U	²²⁶ Ra/ ²³⁸ U	²²² Rn/ ²³⁸ U
E1	61,12	97,15	1,59	«0,00	0,04	22,61	33,15	1,47	0,01	0,39
E2	263,66	285,96	1,08	«0,00	0,02	250,18	281,95	1,13	«0,00	0,02
P1	0,15	0,42	2,82	2,06	297,84	0,21	0,19	0,91	0,95	195,98
P2	29,47	36,04	1,22	«0,00	0,04	0,05	0,14	2,50	3,48	16,30
P3	0,86	1,09	1,26	0,43	2,01	n.m.	n.m.	-	-	-
P4	7,64	8,03	1,05	0,02	0,53	151,65	183,32	1,21	«0,00	0,03
P5	0,39	0,48	1,23	0,51	19,96	37,49	37,38	1,00	0,01	0,23
P6	3,13	3,75	1,20	0,06	4,05	n.m.	n.m.	-	-	-
P7	12,85	19,33	1,50	0,01	0,75	n.m.	n.m.	-	-	-
P8	4,93	9,00	1,82	0,06	0,26	8,69	12,51	1,44	0,03	0,08
RP1	0,12	0,18	2,29	0,79	2,73	0,16	0,37	1,68	0,04	0,14
RP2	0,29	0,67	1,54	1,85	11,55	5,75	9,63	2,28	1,30	5,07
L1	0,31	3,32	10,80	0,46	2,73	0,34	0,62	1,81	0,70	1,64
L2	0,19	0,41	2,13	1,62	4,33	0,16	0,25	1,57	0,77	2,75

n.m.: não medido devido à quantidade de amostra insuficiente disponível no poço de monitoramento. n.c.: não calculado.

Incerteza analítica ±10-15% correspondente ao desvio padrão 1σ.

A concentração da atividade do ²³⁸U excedeu o valor limite de 10 Bq.L⁻¹ proposto pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011) em ambos os períodos de amostragem nas amostras de efluentes e em algumas amostras de água subterrânea: P2 e P7 em Agosto/2013 e P4 e P5 em fevereiro/2015. Portanto, as águas deste sistema aquífero não estão de acordo com os padrões para consumo humano. O ²³⁴U também excedeu o limite de 1 Bq.L⁻¹ nas amostras de efluentes em ambos os períodos de amostragem e nas amostras P2, P3, P4, P6, P7, P8 e L1 em Agosto/2013 e em P4, P5, P8 e RP2 em Fevereiro/2014.

No primeiro período de amostragem, a concentração média de atividade radônio nas águas subterrâneas foi 10,39 Bq.L⁻¹, enquanto para o rádio este valor foi 0,22 Bq.L⁻¹. A concentração média da atividade de ²³⁸U foi de 7,43 Bq.L⁻¹, ²³⁴U e o valor médio para o ²³⁴U foi de 9,77 Bq.L⁻¹. No segundo período de amostragem, para as águas subterrâneas, a concentração média da atividade do radônio foi 10,03 Bq.L⁻¹, para o rádio foi 0,35 Bq.L⁻¹, para o ²³⁸U foi 39,62 Bq.L⁻¹ e para o ²³⁴U foi 46,71 Bq.L⁻¹.

O radônio e rádio não apresentaram variações significativas, diferentemente dos isótopos de urânio, que foram maiores em uma ordem de magnitude no mês chuvoso. Isso pode ser devido a uma taxa de lixiviação e de transporte mais elevada nesta estação, o que está de acordo com as maiores concentrações de Ca, Mg e Cl nas águas subterrâneas amostradas durante o mês chuvoso. As concentrações de radônio foram cerca de 47 vezes

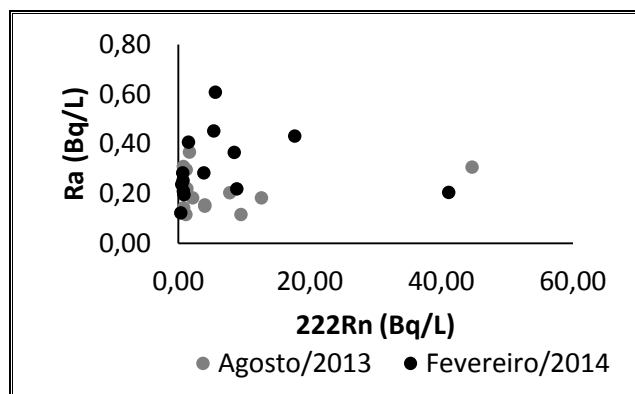
mais elevadas do que as de rádio no mês seco e cerca de 29 vezes mais elevadas no mês chuvoso, o que confirma a maior mobilidade do radônio nas águas subterrâneas.

Nas águas superficiais, as concentrações de atividade de radônio e rádio apresentaram valores médios de $0,96 \pm 0,35 \text{ Bq.L}^{-1}$ e $0,23 \pm 0,09 \text{ Bq.L}^{-1}$, respectivamente, e para o ^{238}U e ^{234}U as concentrações médias de atividade foram $0,23 \text{ Bq.L}^{-1}$ e $1,14 \text{ Bq.L}^{-1}$, respectivamente, no mês seco. No mês chuvoso, as concentrações médias de atividade de radônio e rádio foram $0,65 \text{ Bq.L}^{-1}$ e $0,21 \text{ Bq.L}^{-1}$, respectivamente, e para o ^{238}U e ^{234}U , esses valores foram $1,60 \text{ Bq.L}^{-1}$ e $2,71 \text{ Bq.L}^{-1}$, respectivamente. Estes resultados indicam uma maior lixiviação de urânio e seu transporte para águas no mês chuvoso.

Amostras de efluentes apresentaram concentrações médias de atividade de radônio e rádio de $3,50 \pm 0,82 \text{ Bq.L}^{-1}$ e $0,17 \pm 0,08 \text{ Bq.L}^{-1}$ e para o ^{238}U e ^{234}U os valores foram $162,39 \text{ Bq.L}^{-1}$ e $191,55 \text{ Bq.L}^{-1}$, respectivamente, no mês seco. Para o mês chuvoso, a média foi de $17,67 \text{ Bq.L}^{-1}$ para a concentração de atividade de radônio, enquanto que para o rádio a média foi de $0,46 \text{ Bq.L}^{-1}$. Para o ^{238}U e ^{234}U , os valores foram $136,40 \text{ Bq.L}^{-1}$ e $157,55 \text{ Bq.L}^{-1}$, respectivamente. O radônio exibiu um aumento na concentração média em uma ordem de magnitude na estação chuvosa para estas amostras de efluente.

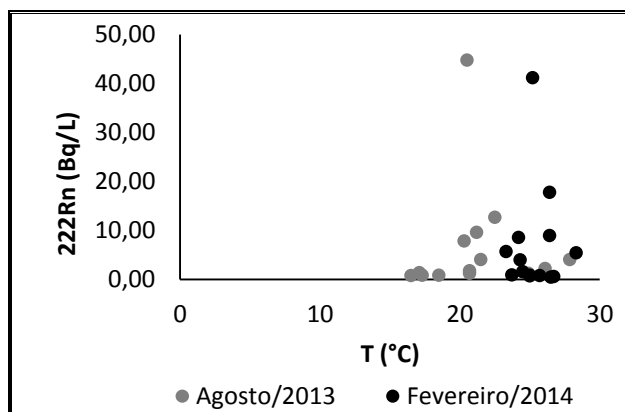
Não houve correlação significativa entre o rádio e radônio em ambos os períodos monitorados (Figura 34) e suas concentrações de atividade não variaram significativamente em ambos os meses de amostragem. P1 e P6 exibiram as maiores concentrações de atividade radônio em ambos os períodos ($44,73 \text{ Bq.L}^{-1}$ e $12,67 \text{ Bq.L}^{-1}$ no mês seco e $41,15 \text{ Bq.L}^{-1}$ e $17,76 \text{ Bq.L}^{-1}$ no mês chuvoso, respectivamente).

Figura 34 – Relação entre radônio e rádio para as águas subterrâneas amostradas em Agosto/2013 e Fevereiro/2014.



Existe uma leve tendência de aumento da concentração da atividade do radônio com a temperatura, verificada no mês mais seco (Figura 35).

Figura 35 – Relação entre radônio e temperatura para as águas subterrâneas amostradas em Agosto/2013 e Fevereiro/2014.



O radônio exibiu menores valores para as águas subterrâneas e fluviais no mês mais chuvoso, provavelmente devido à maior taxa de diluição destes elementos. A relação oposta foi verificada no caso das concentrações nos efluentes, provavelmente devido à maior taxa de lixiviação nas pilhas de rejeito que mobilizam maiores quantidades de átomos de rádio e radônio.

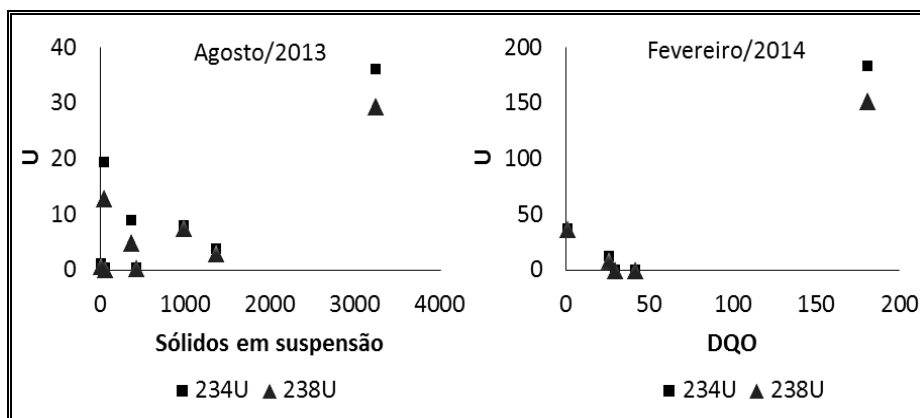
A concentração média de atividade de radônio nas águas subterrâneas foi maior do que nas águas fluviais e nos efluentes, possivelmente devido ao acúmulo de urânio e rádio nos níveis do aquífero, meio que favorece a retenção e aprisionamento do radônio e de seus progenitores. Os valores mais baixos nas amostras de água fluviais podem indicar diluição dos elementos no maior volume de água e o valor intermediário nos efluentes pode indicar a ocorrência de absorção de radônio nas partículas dos rejeitos e a liberação das mesmas conforme a geração da drenagem ácida. Os resultados também indicam que as atividades de radônio nos efluentes tendem a aumentar com a acidificação da amostra, possivelmente devido à maior lixiviação de rádio e radônio e o transporte subsequente através do fluxo da drenagem.

Algumas correlações estatísticas entre os parâmetros radioquímicos foram verificadas. A concentração total de urânio foi correlacionada com o teor de ferro total ($r = 0,87$) no mês seco, considerando-se todas as amostras, mas uma correlação significativa entre o urânio, pH e sulfato não foi verificada. No mês chuvoso, no entanto, para as águas

subterrâneas, o ^{234}U e ^{238}U estiveram correlacionados com sulfato ($r = 0,85$ e $0,86$, respectivamente) e com o pH ($r = -0,86$ e $-0,87$, respectivamente). Ambas as relações podem refletir a lixiviação de urânio devido à acidificação da água. O ^{238}U foi diretamente correlacionado com o ^{234}U nos meses seco ($r = 0,99$) e chuvoso ($r = 1,00$).

Os isótopos de urânio correlacionaram-se com os sólidos em suspensão [^{238}U ($r=0,88$); ^{234}U ($r=0,82$)] no mês seco e com a DQO [^{238}U ($r=0,90$); ^{234}U ($r=0,92$)] no mês chuvoso (Figura 36). Isto pode indicar um acréscimo do teor de urânio dissolvido com a percolação de soluções através do aquífero o qual é acompanhada pela dissolução do material particulado, a afinidade entre o urânio e os compostos orgânicos dissolvidos nas águas subterrâneas ou o revolvimento do material particulado na solução do aquífero.

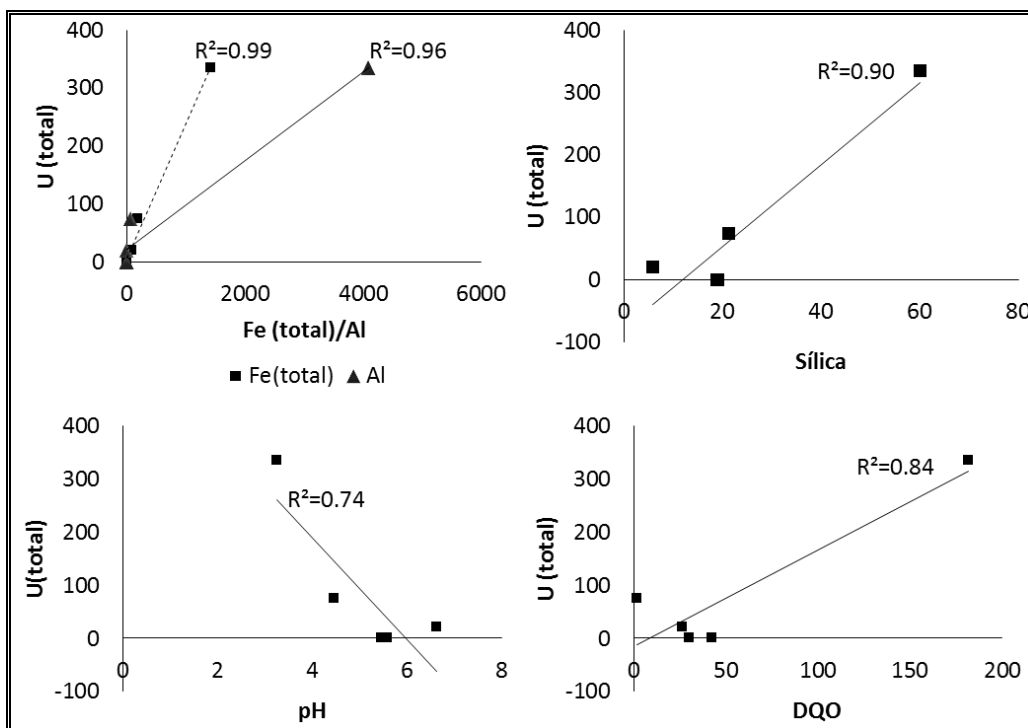
Figura 36 – Relações entre o urânio, SS e DQO nas águas subterrâneas.



Outras correlações foram verificadas no período chuvoso. O ferro ferroso correlacionou-se diretamente com o ferro férrico ($r = 0,99$), alumínio ($r = 1,00$), ^{238}U ($r = 0,99$) e ^{234}U ($r = 0,99$), enquanto o ferro férrico correlacionou-se com o alumínio ($r = 0,98$), bário ($r = 0,93$), ^{238}U ($r = 1,00$) e ^{234}U ($r = 1,00$). O alumínio também correlacionou-se com o ^{238}U ($r = 0,98$) e ^{234}U ($r = 0,98$), sugerindo uma afinidade química entre estes elementos, possivelmente devido à co-precipitação de urânio como (hidr)óxido de ferro e alumínio. A sílica esteve correlacionada diretamente com o ferro ferroso ($r = 0,96$), ferro férrico ($r = 0,93$), ^{238}U ($r = 0,95$) e ^{234}U ($r = 0,95$), sugerindo intemperismo de aluminossilicatos na área ou a ligação do ferro com moléculas de sílica e do urânio com os (hidr)óxidos de ferro. Por fim, o ^{226}Ra se correlacionou negativamente com o OD ($r = -0,90$).

Em pH abaixo de 2,5, o urânio é solubilizado em forma UO_2^{2+} . A Figura 37 indica relações entre urânio total, ferro, alumínio, sílica, pH e DQO no mês chuvoso.

Figura 37 – Relações entre o urânio total, ferro total, alumínio, sílica, pH e DQO
(Fevereiro/2014).



Uma relação entre a concentração de urânio e acidificação da água foi verificada, assim como uma tendência de aumento da concentração de urânio com o aumento do teor da DQO. Essa mesma correlação não foi encontrada entre o rádio, radônio e a DQO.

5.1.6 Distribuição dos radionuclídeos nas águas subterrâneas

A seguir encontram-se os mapas de distribuição dos elementos radioativos investigados (Figura 38 a 41) indicando a direção do fluxo da água subterrânea.

Figura 38 - Distribuição do ^{222}Rn e ^{226}Ra nas águas subterrâneas em Agosto/2013.

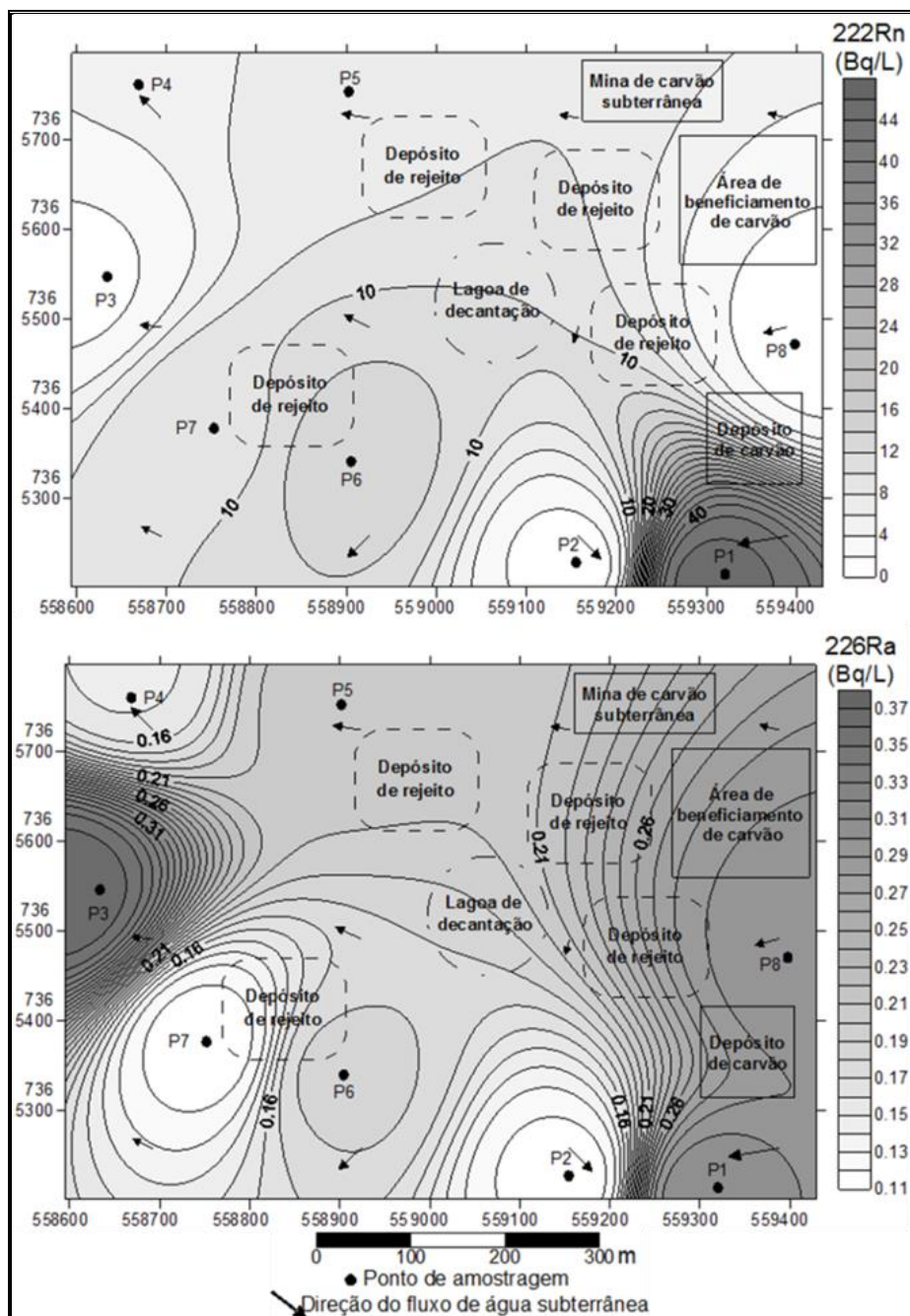


Figura 39 - Distribuição do ^{234}U e ^{238}U nas águas subterrâneas em Agosto/2013.

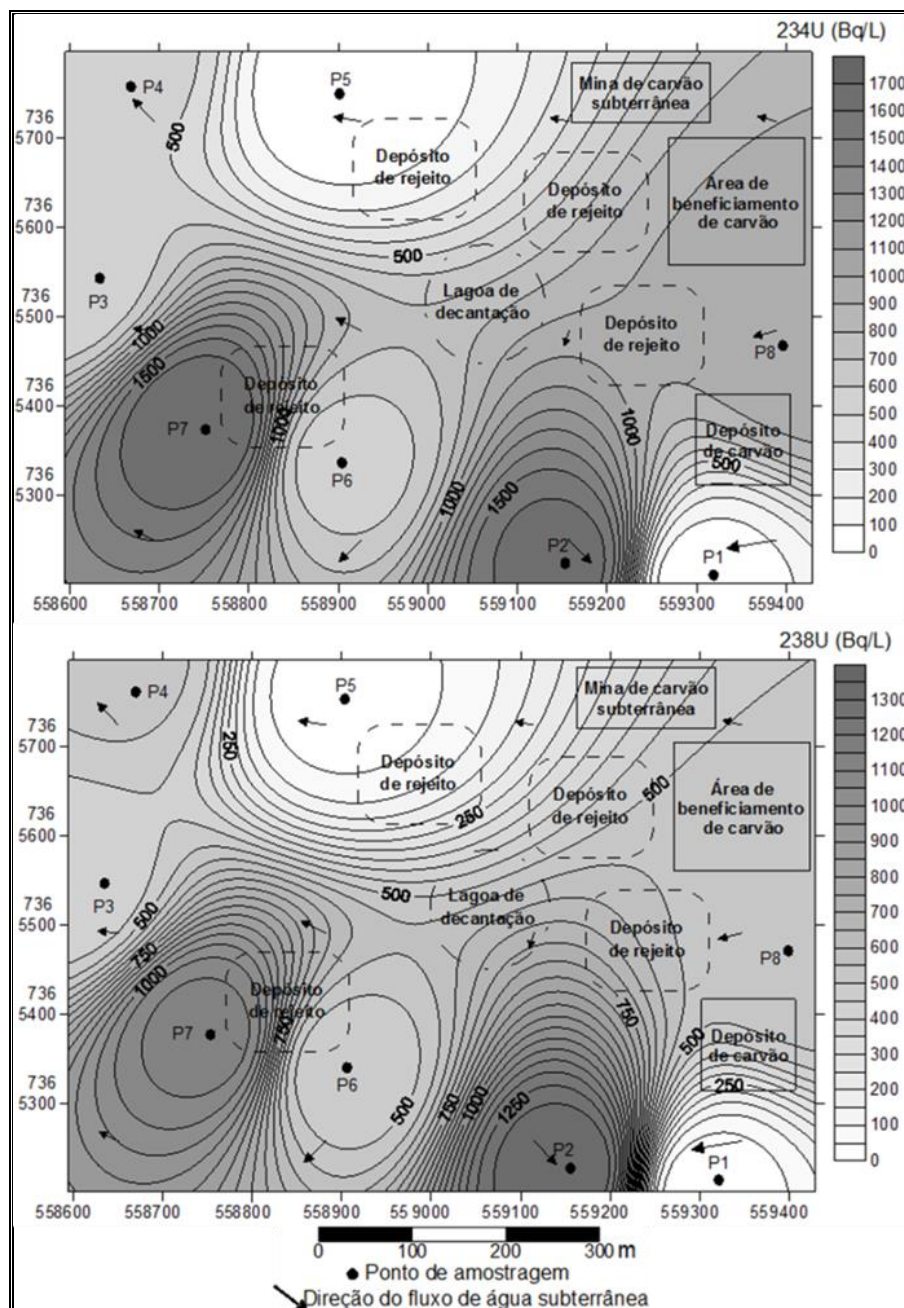
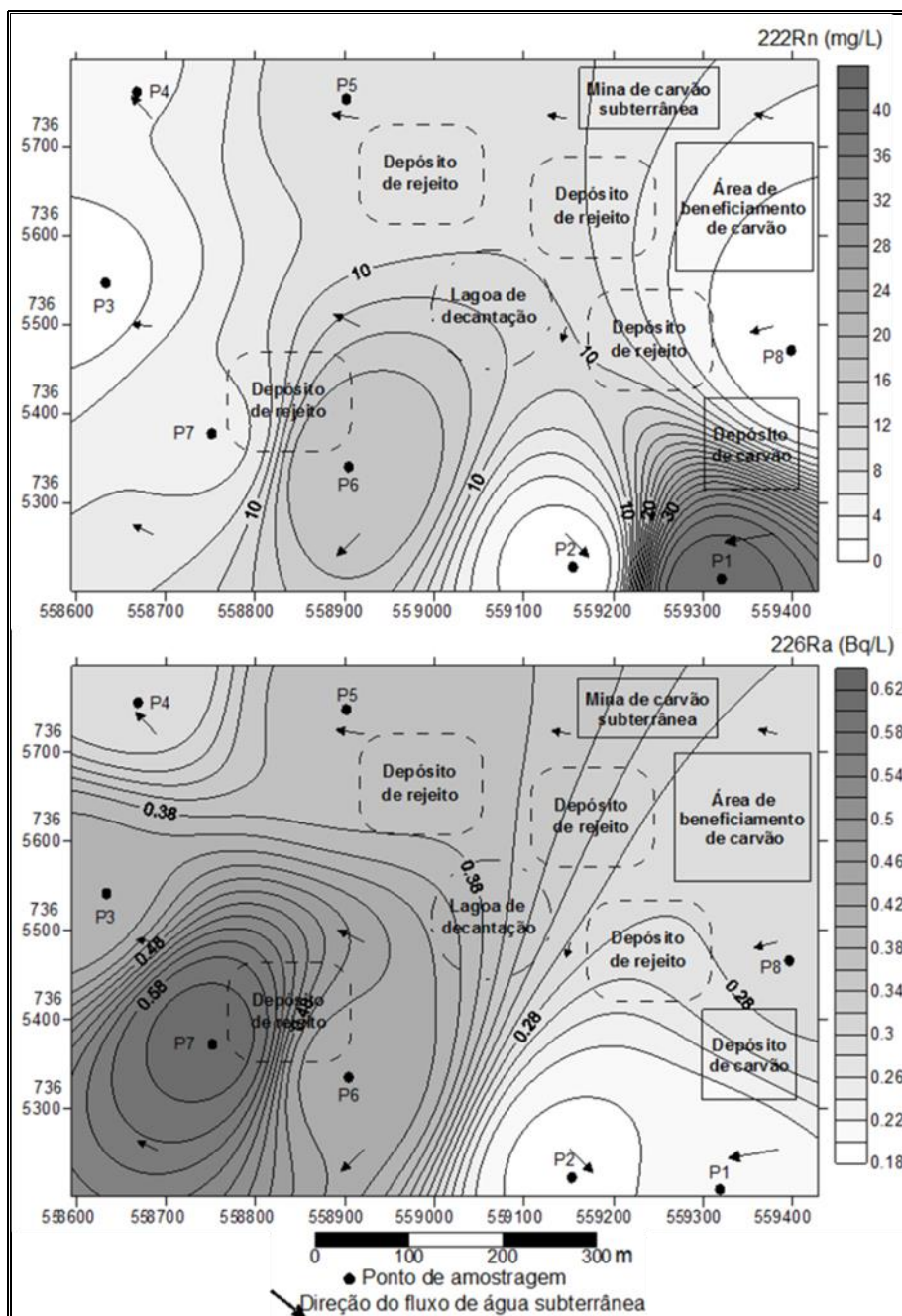


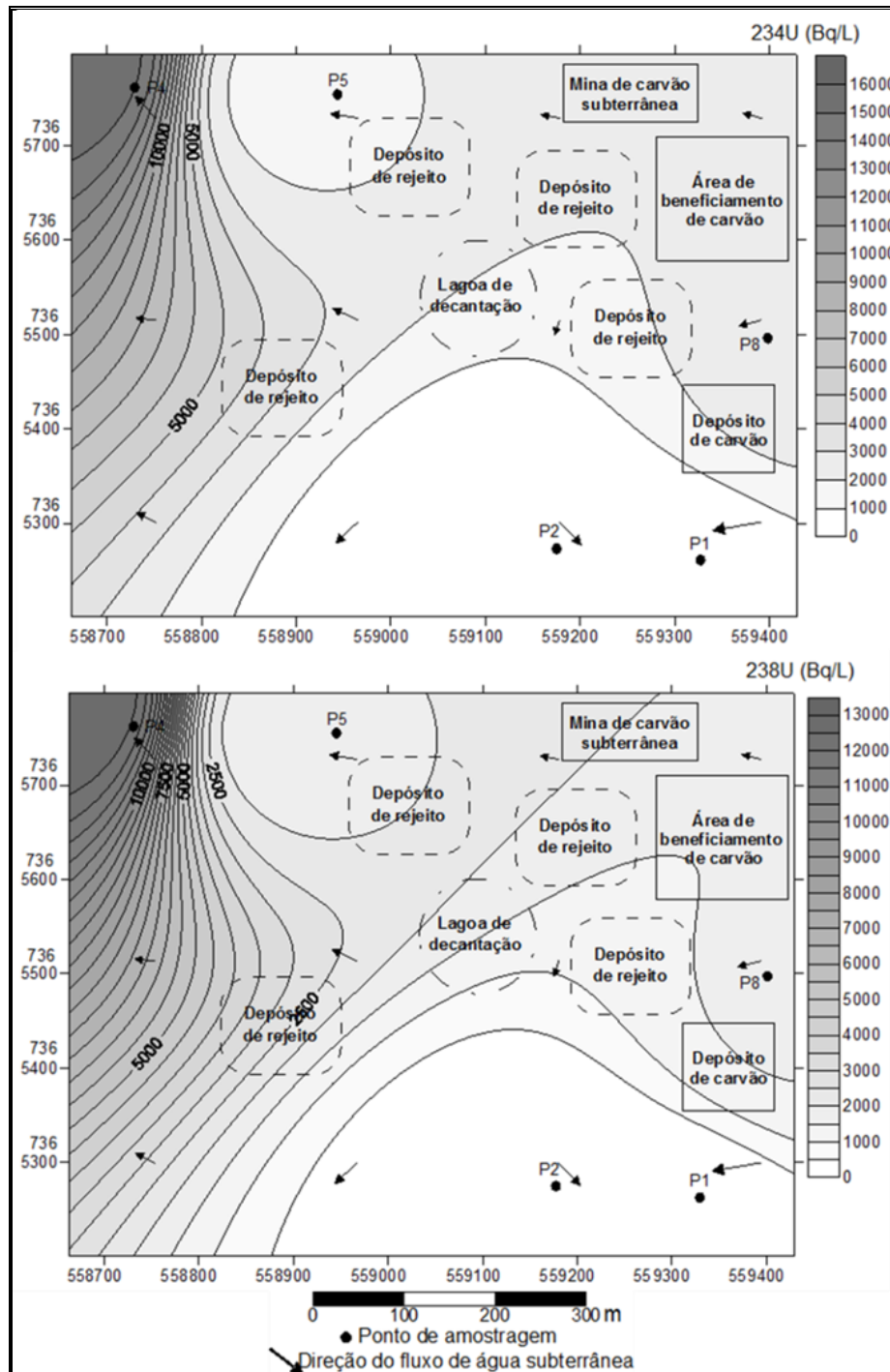
Figura 40 - Distribuição do ^{222}Rn e ^{226}Ra nas águas subterrâneas em Fevereiro/2014.



É possível verificar que o ^{222}Rn obteve as concentrações mais elevadas em água subterrânea nas áreas próximas ao depósito de carvão processado e estocado pela usina, em ambos os períodos amostrados, em especial próximo ao ponto P6, e na área a montante da mina, próximo ao ponto P1, muito provavelmente devido ao conteúdo natural do elemento nos solos da região. O pH e conteúdo em OD mais elevados e a CE inferior indicam que no

ponto P1 pode ocorrer recarga do aquífero, permitindo um maior fluxo de água e transporte de elementos. No ponto P6, elevado teor de radônio pode originar-se a partir das águas ácidas, que promovem uma maior taxa de lixiviação de minerais presentes no material rochoso do aquífero.

Figura 41 - Distribuição do ^{234}U e ^{238}U nas águas subterrâneas em Fevereiro/2014.



O ^{226}Ra obedeceu comportamento semelhante ao do ^{222}Rn e se mostrou mais concentrado nas áreas próximas à estocagem e beneficiamento do carvão e a montante da mina, porém, um comportamento distinto foi observado na área a montante da mineração, em que o rádio apresentou-se menos concentrado durante o mês chuvoso. O ^{238}U e ^{234}U foram mais elevados nos pontos P2 e P7 no mês seco a jusante da mina, e no ponto P4, na estação chuvosa.

5.1.7 Desequilíbrio radioativo nas águas

Onde ocorre intemperismo das rochas e circulação da água, a separação entre os isótopos de urânio e seus descendentes pode acontecer, dando origem a um desequilíbrio radioativo no ambiente natural. Conforme previamente discutido, isto pode ser resultado de diferentes propriedades químicas dos radionuclídeos, tais como o estado de valência e solubilidade e também características do ambiente físico, tais como a composição das águas subterrâneas e tipo de material geológico que as armazenam (COWART e OSMOND, 1980). Por exemplo, como o urânio é muito sensível ao potencial redox e a alterações de pH, se condições oxidantes prevaleceram (como em zona de recarga de um aquífero), a lixiviação de urânio tende a ocorrer, mas se condições de redução se tornarem dominantes, a precipitação do urânio será favorecida (BONOTTO, 2006).

Cowart e Osmond (1974) encontraram uma diminuição dos valores de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (R.A.) com o aumento das concentrações de atividade do ^{238}U em aquíferos sedimentares do sul do Texas e concluíram que essa relação inversa é efeito das mudanças nas condições redox do meio, com alto teor de ^{238}U e baixa razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas zonas de oxidação e baixos teores de ^{238}U e altos valores de razão isotópica $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas zonas redutoras, semelhante ao encontrado por Hussain e Krishnaswami (1980) nas águas subterrâneas da Índia. Esta relação não foi verificada na área em estudo, porém, relações de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ indicam um desequilíbrio entre os isótopos de urânio, com valores próximos ou superiores a unidade.

Um excesso de ^{234}U em relação ao ^{238}U provavelmente pode ser devido à mobilização seletiva, lixiviação preferencial de ^{234}U e efeito de recuo alfa durante o decaimento de ^{238}U para o ^{234}U , como explicado por Zielinski e Meier (1988). A variação nas razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ também podem ser explicadas por alguns mecanismos e processos ambientais, como a ocorrência de impactos antrópicos que afetam as condições

de oxidação-redução e a concentração de compostos químicos e elementos em solução que também promovem diferentes taxas de lixiviação devido à diferentes áreas expostas dos grãos dos minerais, tal como descrito por Bonotto (2006).

As águas subterrâneas exibiram maiores concentrações de ^{234}U do que de ^{238}U em quase todas as amostras, exceto P1 em Fevereiro/2014. Isto é comparável com resultados obtidos por Asikainen (1981) nas águas subterrâneas da região de Helsínquia, Finlândia, onde os valores de R.A. variaram entre 0,76 e 4,67 e indicam um excesso de cerca de 60% de ^{234}U na maioria das amostras.

Os valores apresentados de R.A. estão também de acordo com os encontrados em outras pesquisas em águas subterrâneas brasileiras, como Godoy e Godoy (2006). Bonotto (2011) encontrou em águas subterrâneas do Sistema Aquífero Guarani (SAG) concentrações de atividade de ^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{234}U e ^{238}U semelhantes aos do município de Figueira. Valores de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ variaram entre 1 e 28 no SAG e, de acordo com Bonotto (2006), as águas deste aquífero podem ser enriquecidas em urânio provavelmente devido à lixiviação de sedimentos paleozoicos enriquecidos em U pertencentes a Formação Rio Bonito.

No mês seco, para as águas subterrâneas, com exceção do ponto P1 (localizado a montante da área de mineração e que exibiu $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 2,82$), os valores de R.A. variaram entre 1,05 e 1,82, que são valores próximos aos encontrados para as amostras de efluente, 1,08 e 1,59, indicando uma possível contribuição do efluente ácido na química das águas do aquífero devido à percolação de soluções. No mês mais chuvoso, no ponto P1, a montante da área da mina, a R.A. foi menor que a unidade, 0,91. Para os demais pontos de monitoramento, localizados a jusante da área da mina, a razão variou de 1,00 a 2,50 e, com exceção do ponto P2, que apresentou o maior valor de R.A. para as águas subterrâneas, 2,50, os valores encontrados foram semelhantes aos dos efluentes, 1,47 e 1,13.

A Tabela 7 mostra os resultados das relações de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ em carvão (C1 e C2) amostrado na mina de carvão e nas cinzas volantes (A1 e A2) amostras em uma pilha de rejeito após a incineração de carvão na usina térmica e o descarte das cinzas.

Os dados da Tabela 7 estão em conformidade com os publicado por Flues *et al.* (2006), que encontraram, em amostras de carvão coletadas na região, concentrações de ^{238}U que variaram de 813 à 2.609 Bq.kg^{-1} e de 22 à 40 Bq.kg^{-1} para o ^{232}Th .

Tabela 7 – Concentração de atividade de ^{238}U e ^{234}U (Bq.kg^{-1}) e razões isotópicas (R.A.) para as amostras de carvão, cinzas de carvão, solos e sedimentos analisadas por alfaespectrometria.

Amostra	^{210}Po	^{232}Th	^{230}Th	^{238}U	^{235}U	^{234}U	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
A1	$875,18 \pm 28,75$	$17,29 \pm 1,63$	$474,19 \pm 25,30$	$1.166,83 \pm 27,09$	$40,34 \pm 1,89$	$1098,77 \pm 24,69$	0,94	0,03
A2	$890,70 \pm 29,16$	$16,18 \pm 1,10$	$450,07 \pm 18,24$	$650,95 \pm 20,32$	$21,93 \pm 1,63$	$697,69 \pm 21,66$	1,07	0,03
C1	$351,86 \pm 21,30$	$19,17 \pm 1,21$	$16,80 \pm 0,98$	$821,56 \pm 24,15$	-	$802,31 \pm 23,08$	0,97	-
C2	$234,73 \pm 7,82$	$3,47 \pm 0,49$	$86,94 \pm 4,39$	$223,58 \pm 6,40$	$11,00 \pm 0,92$	$181,90 \pm 5,43$	0,81	0,05
S10	$142,94 \pm 4,59$	$28,38 \pm 0,97$	$63,62 \pm 1,87$	$23,43 \pm 1,31$	$1,22 \pm 0,28$	$28,12 \pm 1,45$	1,20	0,05
Sed1	$72,22 \pm 3,86$	$19,02 \pm 1,19$	$22,22 \pm 1,33$	$26,15 \pm 0,94$	$0,60 \pm 0,13$	$33,69 \pm 1,10$	1,29	0,01
Sed2	$2,34 \pm 0,11$	$25,20 \pm 1,58$	$65,03 \pm 3,31$	$0,78 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,02$	1,02	0,1

Em rochas, a razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ é próximo da unidade, assim, a dissolução de rochas do aquífero tende a diminuir o valor de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas águas subterrâneas. Os valores de R.A. para o carvão e cinzas (Tabela 7) estão próximos ao da unidade, principalmente no caso das cinzas. O carvão apresenta-se levemente enriquecido em ^{238}U , cujo valor da R.A. (0,81) assemelha-se ao da amostra P1 no mês chuvoso (0,91).

De acordo com Luo *et al.* (2000), as concentrações e valores relativamente baixos de ^{238}U e R.A. nas águas subterrâneas sugerem que a dissolução e a precipitação desempenham um controle importante sobre o teor de isótopos de urânio dissolvidos nas águas, uma vez que a precipitação pode diminuir a concentração de ^{238}U em solução e tem pouco efeito sobre os valores de R.A.. Na área de estudo, não foi verificada correlação linear clara entre R.A. e ^{238}U , sugerindo um comportamento não-conservativo de urânio ou que a mistura de efluentes e águas subterrâneas (ou mais de duas fontes de água subterrânea ou uma alta contribuição de águas fluviais) pode ocorrer no aquífero.

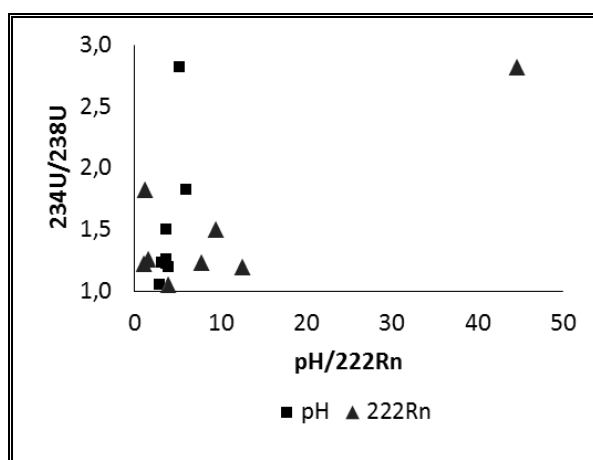
Dado que a natureza geológica de sistemas aquíferos pode ser complexa, as águas subterrâneas apresentam geralmente maiores variações na razão de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, especialmente em baixas concentrações do elemento, em comparação com águas superficiais (COWART e OSMOND, 1974). Entretanto, os resultados encontrados na área de estudo revelaram menor variação da R.A. para as águas subterrâneas do que para as águas superficiais.

Com exceção do ponto RP2 que exibiu R.A. = 1,54, as razões isotópicas do urânio foram mais elevadas nas águas fluviais e variou entre 2,13 e 10,80 na estação seca. Na estação mais chuvosa, as águas fluviais exibiram desequilíbrios menos acentuados do que na estação mais seca, com a razão variando entre 1,57 e 2,28. Este fato pode estar

relacionado com uma maior contribuição das águas pluviais para a recarga do aquífero, uma vez que o material particulado emitido a partir da queima do carvão na termelétrica e das atividades de processamento do carvão na mina são ricos em elementos radioativos (FLUES *et al.*, 2006; CAMPANER *et al.*, 2014).

Na estação seca, com o pH, a razão $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ correlacionou-se positivamente ($r = 0,75$), assim como para com o ^{222}Rn ($r = 0,85$) (Figura 42). A primeira relação pode indicar uma maior solubilização do ^{234}U em condições mais ácidas.

Figura 42 – Relações entre $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, ^{222}Rn e pH (Agosto/2013).



Nas águas superficiais, as atividades de ^{238}U e ^{226}Ra variaram em intervalos estreitos. Isto pode sugerir poucas variações nas condições ambientais dos rios investigados, com a prevalência de condições neutra-ácida e ambiente oxidante.

Hakama *et al.* (2001) encontraram em águas fluviais razão de atividade $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ que variaram entre 0,04 e 0,38. Estes resultados são semelhantes aos encontrados na cidade de Figueira nas áreas a montante da mina no mês seco, que foram 0,79 e 0,46 para o Ribeirão das Pedras e para o Rio Laranjinha, respectivamente, enquanto no mês úmido esses valores foram de 0,04 e 0,70, respectivamente. No ponto L2, a jusante da mina, no mês chuvoso, esta razão foi de 0,77 e, para os demais pontos a jusante, uma tendência oposta foi observada, ou seja, há um enriquecimento no ^{226}Ra relativamente ao ^{238}U no e as razões $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ foram de 1,85 e 1,62 para o Ribeirão das Pedras e para o Rio Laranjinha, respectivamente, no mês seco, e de 1,30 para o Ribeirão das Pedras no mês chuvoso.

Este aumento na razão $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ nas áreas a jusante da mineração pode estar relacionado a uma maior imobilização de urânio na água ou uma maior contribuição das

águas subterrâneas/águas pluviais (que transportam radionuclídeos) para rios.

Para as águas subterrâneas, exceto no caso do ponto P1 que exibiu $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ acima da unidade, os valores variaram de «0,00 a 0,51 e, no mês úmido, com exceção P2 que exibiu $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ acima da unidade, os valores variaram de «0,00 a 0,95. Estes resultados foram opostos aos verificados por Asikainen (1981) e o nível elevado de urânio relativamente ao de rádio pode ser devido à predominância de urânio na forma tetravalente, à formação de fortes complexos com compostos orgânicos, carbonato e (hidr)óxidos de ferro e alumínio, ao decréscimo na adsorção de urânio sob condições ácidas ou ser um resultado da lixiviação constante desse elemento a partir das rochas do aquífero e o seu transporte através do fluxo das águas subterrâneas a uma taxa maior do que é convertido em seus produtos de decaimento, não permitindo o alcance da condição de equilíbrio radioativo.

P1 apresentou os valores mais elevados das razões $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ e $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ no mês seco e P2 no mês úmido. Estes pontos, especialmente o P1, estão localizados a montante da mina, sendo que as proporções distintas de isótopos pode ser um reflexo das diferentes condições ambientais nestas áreas principalmente associadas com um fluxo de água mais elevado, o que ocasiona um menor tempo de interação entre a água e os minerais da matriz rochosa do aquífero, resultando numa menor redução nos valores das razões isotópicas (LUO *et al.*, 2000).

A razão $^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}$ variou entre 4,20 e 144,29 no mês seco e entre 2,50 e 205,75 no mês úmido. Os valores mais elevados desta razão foram encontrados no ponto P1. Os valores de $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ e $^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}$ indicam depleção do ^{226}Ra . Este radionuclídeo pode ser adsorvido ou sofrer troca catiônica (provavelmente com o sódio, cálcio e/ou de magnésio).

Para as águas subterrâneas, as razões $^{222}\text{Rn}/^{238}\text{U}$ revelam que, com exceção dos pontos P1 e P5 no primeiro mês de monitoramento e P1 e P2 no segundo mês, há um excesso do isótopo de urânio relativamente ao de radônio. O mesmo comportamento foi verificado para as águas superficiais em ambos os meses com exceção do ponto RP1 em fevereiro/2015.

O ponto P1 está localizado em área a montante da mineração e apresentou comportamento distinto em relação a R.A. em ambos os meses de monitoramento quando em comparação com as demais amostras. Neste caso, uma possível explicação para o excesso de radônio na área é que esta está menos afetada pela infiltração de efluentes ácidos, o que possibilita um acúmulo maior de radônio quando este é originado a partir do

decaimento do ^{226}Ra e o mantêm dissolvido nas águas ou na fase gasosa das soluções. Este fato pode ser corroborado pelo valor de $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ no ponto P1, que evidencia um excesso de ^{226}Ra em detrimento do ^{238}U .

5.2 Monitoramento das amostras de solo, rejeito e sedimento

O Quadro 8 exibe os principais minerais encontrados nas amostras de solo, rejeito e sedimento na área.

Quadro 8 – Principais minerais obtidos por DRX nas amostras de solo, rejeito e sedimento.

<i>Amostra</i>	<i>Minerais</i>
S1	Muscovita, caulinita, quartzo, gipsita, jarosita, argilomineral 2:1
S2	Muscovita, caulinita, quartzo, jarosita, argilomineral 2:1
S3	Caolinita, muscovita, quartzo, gipsita, jarosita
S4	Caolinita, muscovita, quartzo, goethita, argilomineral 2:1
S5	Caolinita, muscovita, quartzo, jarosite, argilomineral 2:1
S6	Caolinita, muscovita, quartzo, jarosita, argilomineral 2:1
S7	Caolinita, quartzo, óxido de urânio, gipsita, goethita
S8	Caolinita, quartzo, carbono, óxido de urânio, goethita, argilomineral 2:1
S9	Caolinita, quartzo, gipsita, goethita, jarosita, argilomineral 2:1
PR1A	Quartzo, caulinita, muscovita, feldspato potássico, goethita, gipsita, jarosita, argilomineral 2:1
PR1B	Quartzo, caulinita, muscovita, goethita, gipsita, jarosita, feldspato potássico, argilomineral 2:1
PR1C	Quartzo, muscovita, gipsita, jarosita, feldspato potássico, argilomineral 2:1
PR2A	Quartzo, caulinita, muscovita, gipsita, jarosita, feldspato potássico
PR2B	Quartzo, caulinita, muscovita, jarosita, feldspato potássico
PR2C	Quartzo, caulinita, muscovita, jarosita, gipsita, feldspato potássico
Sed1	Quartzo, muscovita, caulinita, goethita, jarosita, gipsita, microclínio
Sed2	Quartzo, muscovita, caulinita, gipsita, goethita, argilomineral 2:1
Sed3	Quartzo, muscovita, goethita, caulinita, microclínio
Sed4	Quartzo, muscovita, caulinita, goethita, gipsita, argilomineral 2:1, microclínio

Caolinita: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Feldspato potássico: KAlSi_3O_8 , Gipsita: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Goethita: Fe_4O_8 , Jarosita: $\text{K}_2\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$, Microclínio: KAlSi_3O_8 , Muscovita: $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$, Quartzo: SiO_2 .

As principais espécies minerais do solo no entorno da mina foram argilominerais como caulinita, muscovita como filossilicato, além de gipsita e jarosita como sulfatos e outros minerais portadores de ferro, como goethita. Nos solos amostrados proximamente aos pontos de coleta das águas fluviais (S7 – S9), os minerais predominantes foram a caulinita, quartzo, goethita e jarosita. Os rejeitos foram constituídos principalmente por

caulinita, quartzo, muscovita, goethita, gipsita e jarosita. Os sedimentos do ribeirão das Pedras são compostos principalmente por quartzo, muscovita, caulinita, goethita e jarosita. No rio Laranjinha, os principais constituintes minerais foram quartzo, muscovita, goethita, caulinita e gipsita. Argilominerais 2:1 foram identificados na maioria das amostras.

Estes dados estão coerentes com os encontrados por Silva *et al.* (2013) na região de Santa Catarina, em área de mineração de carvão, onde os principais minerais encontrados em sedimentos foram quartzo, caulinita, gipsita, microclínio e muscovita. Segundo os autores (SILVA *et al.*, 2013), ambas as determinações elementares e moleculares são importantes para o estabelecimento de uma correlação entre a qualidade dos solos e o grau de interferência antrópica que pode modificar sua composição.

Na área de estudo, apesar de não estarem presentes em todas as amostras, os principais minerais de sulfato encontrados foram a gipsita e a jarosita. Pirita não foi identificada pois trata-se de um mineral pouco estável naquelas condições ambientais e se oxida dando origem à soluções ácidas, liberando sulfato além de ferro e outros metais, conforme previamente discutido.

A utilização de água durante a mineração de carvão, em conjunto com a exposição à atmosfera, criam ambientes propícios para a oxidação de sulfetos e, no entanto, minerais recém-formados podem desempenhar um papel importante na atenuação da dispersão de elementos tóxicos. A jarosita, por exemplo, é um mineral ambientalmente relevante porque elementos tais como Pb e Cr podem ser assimilados dentro de sua estrutura (SIMONA *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2013), assim como pode ocorrer com a goethita. Outros minerais importantes são a muscovita e o microclínio que, segundo as equações químicas (21) e (23), ainda que com uma velocidade lenta, podem contribuir para a neutralização de efluentes ácidos gerados através da oxidação de minerais de sulfeto.

Arnold *et al.* (1998) verificaram grandes taxas (de até 97%) de adsorção de urânio em filossilicatos como os argilominerais. Apesar do pH dos solos e rejeitos ser ácido, a composição mineral do material coletado em Figueira pode ser responsável pelas concentrações de atividade elevadas dos radionuclídeos nos solos amostrados.

O conteúdo elevado de sílica em algumas amostras de água subterrânea, como P3 em Agosto/2013 (105,60 mg.L⁻¹) e P4 em Fevereiro/2014 (60,00 mg.L⁻¹), sugerem considerável dissolução de silicatos na área. Da mesma forma, o conteúdo elevado de sódio em algumas amostras de água subterrânea, tal como P8 em Agosto/2013 (859,00 mg.L⁻¹) e em Fevereiro/2014 (1.009,00 mg.L⁻¹), sugerem dissolução de argilominerais e

aluminossilicatos presentes nos solos do local.

Algumas concentrações elevadas de cálcio (como em P8, 196,00 mg.L⁻¹) e magnésio (também na amostra P8, 1.400,00 mg.L⁻¹) sugerem dissolução de carbonato, o que pode ser benéfico ambientalmente devido ao fornecimento de uma capacidade tamponante do pH do meio, o que contribui para a neutralização da solução ácida gerada a partir da oxidação dos minerais de sulfeto.

As Tabelas 8 a 10 contêm os parâmetros analisados nas amostras de solo, rejeito e sedimento amostrados em Agosto/2013. Dados químicos e físicos das amostras de solo, rejeito e sedimento coletadas em Fevereiro/2014 encontram-se nas Tabelas 11-13.

Tabela 8 - Parâmetros químicos das amostras de solo, rejeito e sedimento coletadas em Agosto/2013.

Identificação	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	CE (mS.cm ⁻¹)	Eh (mV)	CTC (cmolc/dm ³)	Carbono orgânico (%)
PR1A	2,75	1,80	2,73	435,00	54,00	1,22
PR1B	3,15	2,07	1,33	402,00	40,00	1,77
PR1C	4,75	2,78	1,36	490,00	24,00	1,70
PR2A	4,40	3,15	0,34	366,00	30,00	0,95
PR2B	3,05	3,17	2,09	416,00	20,00	1,93
PR2C	3,35	2,50	1,48	397,00	34,00	1,12
S1	4,05	3,00	0,23	337,00	21,00	0,95
S2	6,60	5,56	0,37	216,00	31,00	4,22
S3	4,40	3,20	0,05	332,00	25,00	1,59
S4	4,75	3,35	0,01	343,00	25,00	1,26
S5	3,68	2,70	0,13	356,00	22,00	5,99
S6	2,50	1,75	2,85	491,00	15,00	1,08
Sed1	4,95	3,40	0,06	412,00	18,00	0,71
Sed2	3,45	2,33	1,32	415,00	5,00	0,45
Sed3	5,55	4,50	0,07	351,00	20,00	1,81
Sed4	4,65	3,65	0,15	341,00	52,00	2,73

Tabela 9 - Parâmetros granulométricos das amostras de solo, rejeito e sedimento coletadas em Agosto/2013.

Identificação	% areia (2 - 0,05 mm)	silte % (0,05 - 0,002 mm)	argila % (< 0,002 mm)
PR1A	19,99	63,48	16,53
PR1B	24,56	48,66	26,78
PR1C	60,00	4,44	35,56
PR2A	35,00	47,65	17,35
PR2B	33,12	52,84	14,04
PR2C	17,14	66,01	16,86
S1	20,91	52,10	26,99
S2	21,56	62,70	15,74
S3	16,61	61,85	21,54
S4	12,28	69,58	18,14
S5	44,60	39,41	16,00
S6	48,12	15,55	36,34
Sed1	55,46	25,02	19,53
Sed2	89,56	1,82	8,62
Sed3	32,21	56,77	11,02
Sed4	11,14	75,34	13,53

Tabela 10 - Parâmetros radiométricos das amostras de solo, rejeito e sedimento coletadas em Agosto/2013.

Identificação	K (%)	U (g.kg ⁻¹)	Th (g.kg ⁻¹)
PR1A	11,55	87,58	58,68
PR1B	8,67	64,24	33,37
PR1C	13,59	138,87	78,61
PR2A	9,45	60,74	51,14
PR2B	8,20	82,14	45,00
PR2C	14,71	139,44	1,38
S1	7,67	39,59	144,96
S2	10,22	30,77	94,94
S3	8,43	25,45	87,04
S4	2,72	6,16	45,43
S5	10,09	94,98	57,35
S6	17,96	146,64	84,76
Sed1	7,84	43,45	66,48
Sed2	3,71	17,82	19,45
Sed3	5,49	25,33	51,44
Sed4	4,04	34,79	1.222,75

Tabela 11 - Parâmetros químicos das amostras de solo, rejeito e sedimento coletadas em Fevereiro/2014.

Identificação	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	CE (mS.cm ⁻¹)	Eh (mV)	CTC (cmolc/dm ³)	Carbono orgânico (%)
PR1A	3,95	3,00	0,11	407,00	45,00	1,01
PR1B	3,47	2,70	0,37	461,00	40,00	2,48
PR1C	3,20	2,27	0,53	442,00	85,00	0,98
PR2A	4,67	3,40	0,04	384,00	45,00	1,08
PR2B	3,82	2,15	0,12	414,00	26,00	1,35
PR2C	4,15	3,35	1,10	428,00	15,00	1,69
S1	3,87	3,20	0,16	432,00	20,00	1,33
S2	4,45	3,40	0,03	417,00	45,00	0,94
S3	4,05	3,25	0,04	421,00	20,00	1,75
S4	4,15	3,33	0,07	410,00	15,00	1,89
S5	2,50	1,64	2,61	459,00	30,00	2,04
S6	2,78	2,10	0,96	494,00	10,00	0,74
S7	4,91	3,77	0,12	347,00	15,00	1,94
S8	4,25	3,32	0,08	389,00	23,00	2,34
S9	4,20	3,43	0,08	390,00	15,00	1,17
Sed1	4,40	3,00	0,13	373,00	22,00	0,78
Sed2	3,05	2,05	1,94	445,00	10,00	0,71
Sed3	5,25	4,17	0,06	330,00	30,00	2,35
Sed4	4,52	3,45	0,12	346,00	37,00	2,24

Tabela 12 - Parâmetros granulométricos das amostras de solo, rejeito e sedimento coletadas em Fevereiro/2014.

Identificação	% areia (2 - 0,05 mm)	silte % (0,05 - 0,002 mm)	argila % (< 0,002 mm)
PR1A	15,44	72,53	12,03
PR1B	10,56	72,60	16,84
PR1C	5,22	67,09	27,70
PR2A	8,73	79,07	12,20
PR2B	15,90	68,99	15,12
PR2C	14,89	72,30	12,82
S1	18,95	67,25	13,80
S2	15,05	71,59	13,36
S3	14,37	72,58	13,06
S4	38,34	45,76	15,91
S5	16,45	66,39	17,15
S6	37,39	32,27	30,34
S7	39,26	52,83	7,92
S8	44,34	44,98	10,68
S9	71,93	20,02	8,05
Sed1	53,43	26,72	19,85
Sed2	76,48	10,13	13,39
Sed3	13,82	70,87	15,32
Sed4	7,60	79,27	13,13

Tabela 13 - Parâmetros radiométricos das amostras de solo, rejeito e sedimento coletadas em Fevereiro/2014.

Identificação	K (%)	U (g.kg ⁻¹)	Th (g.kg ⁻¹)
PR1A	10,61	50,10	119,87
PR1B	8,66	61,19	70,06
PR1C	4,98	25,19	57,85
PR2A	4,80	29,99	61,46
PR2B	6,61	25,32	67,43
PR2C	7,64	54,89	62,75
S1	8,49	17,20	93,08
S2	11,11	27,71	141,35
S3	4,61	28,05	73,88
S4	4,77	23,18	65,20
S5	23,49	187,92	68,48
S6	5,60	25,81	66,25
S7	6,14	34,33	69,51
S8	6,48	31,44	55,08
S9	5,08	28,59	43,26
Sed1	5,14	73,60	103,00
Sed2	6,66	31,83	34,63
Sed3	10,25	44,82	52,03
Sed4	10,10	33,91	43,08

As Figuras 43 e 44 ilustram a distribuição granulométrica para as amostras coletadas em ambos os períodos de monitoramento. É possível notar que, nas amostras de rejeito e solo coletados na área da mina, predomina a fração silte, assim como nas amostras de sedimento do Ribeirão das Pedras (Sed1 e Sed2). Os sedimentos do Rio Laranjinha (Sed3 e Sed4) são formados em sua maioria por partículas de areia.

Assim como nas amostras de Agosto/2013, em Fevereiro/2014 a fração silte predominou nas amostras de solo, rejeito e sedimentos do Ribeirão das Pedras. Amostras de sedimento do Rio Laranjinha e os solos amostrados em locais próximos aos cursos d'água superficiais apresentaram predominância da fração areia.

Figura 43 – Distribuição granulométrica para as amostras de solo, rejeito e sedimento coletadas em Agosto/2013.

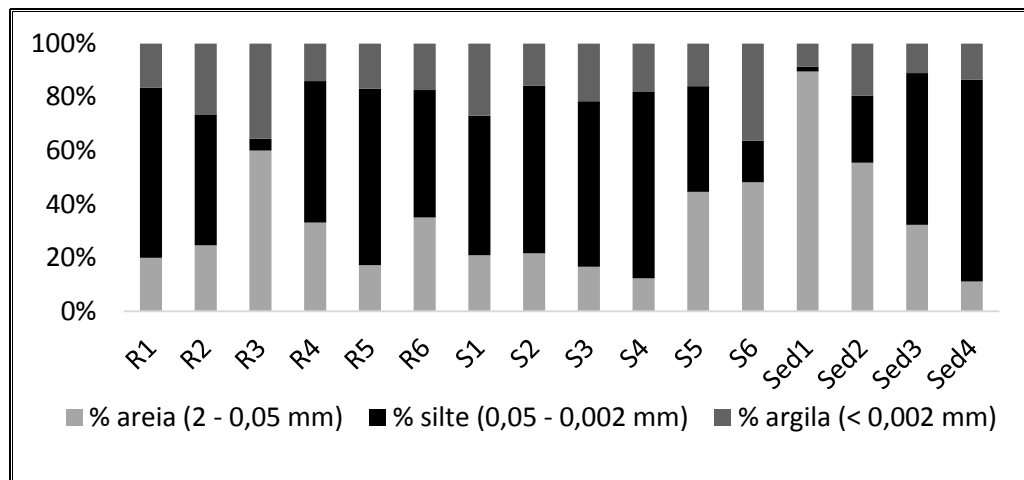
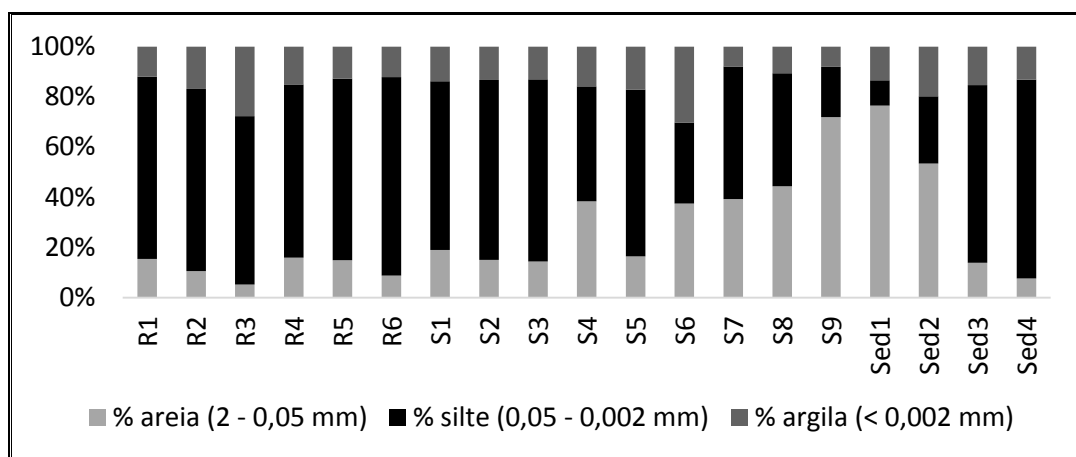


Figura 44 – Distribuição granulométrica para as amostras de solo, rejeito e sedimento coletadas em Fevereiro/2014.



O pH médio dos solos em Agosto/2013 medido em água foi de 4,33, sendo 3,26 para o medido em KCl. Para os rejeitos, estes valores foram de 3,58 e 2,58, respectivamente. Em Fevereiro/2014, a média do pH medido em água para os solos foi de 3,63, sendo 2,82 para o medido em KCl. Estes valores para os rejeitos foram de 3,88 e 2,81, respectivamente. Estes valores estão de acordo com os esperados, uma vez que os valores de pH dos solos e rejeitos maiores em água podem ser atribuídos ao fato de que, quando em contato com o solo, a solução de KCl induz a troca de cátions devido à maior concentração dos íons K^+ na solução, liberando H^+ e Al^{3+} para o meio. Os valores de pH mais ácidos no solo durante a estação chuvosa podem ser devido à maior lixiviação de

silicatos e argilominerais do solo. O pH médio dos rejeitos não apresentou variações significativas em ambas as campanhas de amostragem.

No período seco, o pH médio medido em KCl foi mais ácido nas amostras de rejeito (2,58), seguido das amostras de solo (3,26) e de sedimento (3,47). Apesar do pH médio mais ácido, a CTC média nas amostras de rejeito exibiu o maior valor (33,67 cmolc/dm³), seguida das amostras de sedimento (23,75 cmolc/dm³) e solo (23,17 cmolc/dm³). A CE média nos rejeitos também foi maior (1,56 mS.cm⁻¹) quando em comparação com as amostras de solo (0,61 mS.cm⁻¹) e sedimento (0,40 mS.cm⁻¹). Já o carbono orgânico exibiu concentração média mais elevada nas amostras de solo (2,52 %), seguida das amostras de rejeito (1,45 %) e sedimento (1,42 %).

No mês chuvoso, o pH médio medido em KCl foi semelhante para as amostras de solo (2,82) e rejeito (2,81), sendo que para os sedimentos foi de 3,17. Os valores médios de pH para os solos e sedimentos foram mais ácidos no período chuvoso quando em comparação com o período seco. No caso da CE, o maior valor médio pertenceu aos solos (0,65 mS.cm⁻¹), seguido dos sedimentos (0,56 mS.cm⁻¹) e rejeitos (0,38 mS.cm⁻¹). Estes valores médios obedeceram ordem distinta quando em comparação com o período seco, cuja maior média de CE foi para os rejeitos, seguido do solos e sedimentos, muito possivelmente em decorrência da ação das águas de chuva sob a composição química dos solos e sob seus constituintes. A CTC média foi mais elevada nas amostras de rejeito (42,67 cmolc/dm³), seguida pelas amostras de sedimento (24,75 cmolc/dm³) e solo (23,33 cmolc/dm³). O carbono orgânico não apresentou variação pronunciada, tendo apresentado concentração média de 1,45 % para os solos, 1,43 % para os rejeitos e 1,52 % para os sedimentos, valores próximos aos encontrados para o mês seco.

A CTC do solo pode variar de acordo com os argilominerais presentes em sua composição. Solos com presença de argilominerais do tipo 2:1 apresentam CTC mais elevada do que solos com presença e predomínio de argilominerais do tipo 1:1 (caulinita). Dessa forma, solos com argilas do tipo 2:1 possuem maiores capacidades adsorptivas e podem reter mais elementos e compostos em suas estruturas, incluindo elementos radioativos.

O principal argilomineral presente nas amostras de sedimento, caulinita, confere a estes materiais uma baixa CTC, o que foi confirmado pelo menor valor médio deste parâmetro no mês seco (0,40 mS.cm⁻¹). Esta relação pode ser visualizada mais claramente no caso dos sedimentos do ribeirão das Pedras, cujo material amostrado a montante da

mineração apresentou CTC no valor de 5 mS.cm^{-1} e 10 mS.cm^{-1} nos meses seco e chuvoso, respectivamente, com a caulinita como argilomineral presente, e os valores de 18 mS.cm^{-1} e 22 mS.cm^{-1} , nos meses seco e chuvoso, respectivamente, cujo principal argilomineral encontrado foi do tipo 2:1.

As médias das concentrações de K, U e Th nos solos no período seco foi de 9,51 %, 57,26 g.kg^{-1} e 85,75 g.kg^{-1} , respectivamente. Estes valores para o rejeito foram de 11,03 %, 95,5 g.kg^{-1} e 44,70 g.kg^{-1} , respectivamente, e para os sedimentos os valores foram 5,27 %, 30,35 g.kg^{-1} e 340,03 g.kg^{-1} , respectivamente, indicando que os maiores teores de urânio estiveram presente nos rejeitos, seguido dos solos e sedimento, ao passo que os maiores teores do tório estiveram nos sedimentos, seguido dos solos e dos rejeitos. Os valores do potássio não variaram pronunciadamente, porém apresentaram a metade da concentração nos sedimentos quando em comparação com os solos e rejeitos.

Da mesma forma que no mês seco, os valores médios de K não variaram significativamente entre as amostras coletadas no período chuvoso, tendo sido 7,22 % para os rejeitos, 8,04 % para os sedimentos e 9,68 % para os solos.

A concentração média do U nos solos foi mais elevada (51,65 g.kg^{-1}), seguida do sedimento (46,04 g.kg^{-1}) e dos rejeitos (41,11 g.kg^{-1}), comportamento distinto das amostras coletadas e analisadas no mês seco cujos maiores teores de U foram encontrados nos rejeitos, seguido dos solos e sedimento. Isso pode indicar uma interferência das águas pluviais na composição química do solo, uma vez que as mesmas acarretam a lixiviação e transporte de elementos e substâncias para os solos e rios. Além disso, como o solo foi amostrado em profundidade de 20 cm, a matéria orgânica desempenha um papel fundamental na geoquímica do urânio e outros radioelementos, conferindo a estas amostras concentrações elevadas destes elementos devido suas afinidades para com o material orgânico, como ácidos húmicos e fúlvicos.

No caso do Th, os valores médios foram mais elevados para os solos (84,71 g.kg^{-1}), seguido dos rejeitos (73,24 g.kg^{-1}) e dos sedimentos (58,18 g.kg^{-1}), comportamento também distinto no caso da amostragem realizada no mês seco, cujas maiores concentrações médias de Th foram verificadas nos sedimentos, seguido dos solos e dos rejeitos. As concentrações mais elevadas de Th nos solos durante o mês chuvoso pode indicar também uma influência do material transportado pelas águas pluviais ou uma maior taxa de lixiviação de elementos e compostos das rochas e solos.

A Tabela 14 mostra os parâmetros radiométricos para as amostras de carvão e cinzas amostrados na área de estudo.

Tabela 14 - Parâmetros radiométricos das amostras de carvão e cinzas coletadas em Fevereiro/2014 e analisados por meio de gamaespectrometria.

<i>Amostra</i>	<i>C K (%)</i>	<i>C U (g.kg⁻¹)</i>	<i>C Th (g.kg⁻¹)</i>
Carvão	11,00	96,96	333,78
Cinzas	58,51	633,11	2.449,67

A amostra de cinzas de carvão coletada após acondicionamento em uma pilha de rejeito próximo ao distrito urbano de Figueira apresentou concentrações de potássio, urânio e tório enriquecidas em 5, 6 e 7 vezes quando em comparação com a amostra de carvão. Estas informações estão em acordo com o verificado por Flues *et al.* (2006), que concluíram que a combustão do carvão na termelétrica em Figueira aumenta a concentração natural dos radionuclídeos no material particulado por um fator de 5 a 10 vezes.

Na área de estudo, as concentrações destes radioelementos foram mais elevadas no carvão e nas cinzas do que nas amostras de solo, rejeito e sedimento, o que, somado aos valores altos, está em concordância com as investigações que verificaram elevados teores destes elementos no carvão na área.

As Tabelas 1 a 6 do Anexo 2 contêm os coeficientes de correlação de Pearson para os dados adquiridos para as amostras de rejeito, solo e sedimento amostrados no mês seco.

No período seco, as amostras de rejeito apresentaram alguma correlações significativas: o pH medido em água se correlacionou com a porcentagem de areia ($r = 0,82$) e o pH medido em KCl se correlacionou com a CTC ($r = -0,91$). A atividade do K foi correlacionada com o teor em equivalente em U ($r = 0,91$). Para as amostras de solo, algumas correlações significativas foram verificadas. Com a CTC, o pH em água ($r = 0,97$) e em KCl ($r = 0,94$) apresentou correlação positiva. Isto pode estar relacionado com a propriedade das cargas elétricas do solo; quanto mais ácido o solo, ou seja, quanto menor o pH e mais saturado o solo em prótons, menor é a capacidade deste solo em realizar trocas catiônicas com nutrientes.

Ainda para as amostras de solo, a CE apresentou correlação com o teor de silte ($r = -0,86$) e argila ($r = 0,84$) e com o K ($r = 0,87$) e U ($r = 0,83$), indicando que, quanto mais

argiloso o solo, maiores são os teores em sais e elementos retidos por interações físicas ou eletrostáticas nas partículas das argilas, aumentando a CE do material poroso. O potencial elétrico do solo se correlacionou com o pH em água ($r = -0,96$) e em KCl ($r = -0,94$) e com a CTC ($r = -0,96$). O potássio se correlacionou com o teor de areia ($r = 0,81$) e silte ($r = -0,89$), com a CE ($r = 0,87$) e com o teor de equivalente em U ($r = 0,89$). O equivalente em urânio se correlacionou com a porcentagem em areia do solo ($r = 0,97$) e com a porcentagem em silte ($r = -0,99$). Estas relações indicam que, para estas amostras, quanto maior o conteúdo em material arenoso, maiores são as taxas de U e K presentes nos solos.

Para as amostras de sedimento no mês seco, a porcentagem em silte correlacionou-se positivamente com a porcentagem em carbono orgânico ($r = 0,97$). O potencial elétrico correlacionou-se negativamente com o teor em carbono orgânico ($r = -0,96$). A CTC correlacionou-se com o teor de equivalente em Th ($r = 0,95$), indicando que quanto maior o número de sítios trocáveis nas superfícies das partículas dos solos, maiores são os teores em Th nas amostras. A porcentagem em argila se correlacionou com o teor em equivalente em U ($r = 0,97$), indicando que, diferentemente do verificado para as amostras de solo, quanto o maior teor em material argiloso, maior o conteúdo de urânio nas amostras.

Para as amostras de rejeito no período chuvoso, a porcentagem em silte correlacionou-se positivamente com o pH medido em água ($r = 0,85$) e em KCl ($r = 0,83$). O pH medido em água correlacionou-se significativamente com o potencial elétrico ($r = -0,83$) e a CTC correlacionou-se negativamente com a porcentagem em areia ($r = -0,83$), indicando que quanto maiores as partículas do solo, menos sítios trocáveis ele contém.

Para os solos no mês chuvoso, a CTC correlacionou-se com o teor em areia ($r = -0,60$) e silte ($r = 0,67$) e com o equivalente em Th ($r = 0,82$), indicando que quanto maior a superfície específica do solo, mais sítios trocáveis este contém. A CE correlacionou-se com o teor em U ($r = 0,86$) e em Th ($r = 0,93$). O teor em argila correlacionou-se com o pH em água ($r = -0,72$) e em KCl ($r = -0,70$), ilustrando uma possível saturação das cargas negativas dos minerais de argila dos solos por prótons.

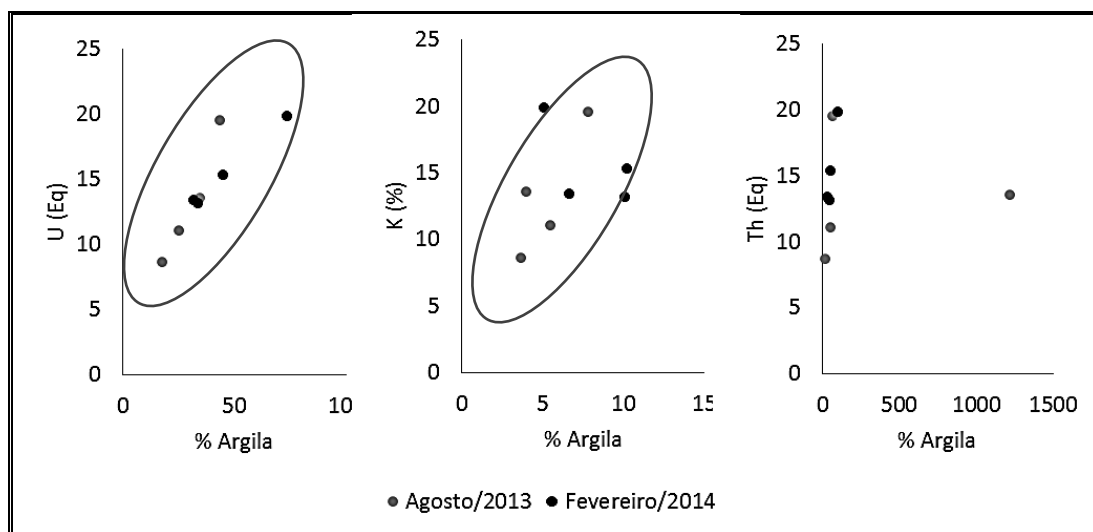
O pH em água correlacionou-se com o teor em argila do solo ($r = -0,72$), com a CE ($r = -0,86$) e com o Eh ($r = -0,83$). O pH em KCl correlacionou-se com o teor em argila ($r = -0,70$), com a CE ($r = -0,92$) e com o Eh ($r = -0,79$). O equivalente em Th correlacionou-se com o teor em areia ($r = -0,70$) e em silte ($r = 0,71$). O teor de potássio correlacionou-se com o pH em KCl ($r = -0,68$), com a CE ($r = 0,86$) e com o equivalente em U ($r = 0,93$). O equivalente em U correlacionou-se com o pH em água ($r = -0,65$) e em KCl ($r = -0,74$), e

com a CE ($r = 0,93$). Esta correlação negativa com o pH indica que, quanto mais ácida a amostra, maiores os teores dos radioelementos. As amostras de controle (S7, S8 e S9) apresentaram pH menos ácido do que as amostras coletadas na área da mineração.

Por fim, para as amostras de sedimento coletadas no mês chuvoso, a porcentagem em areia correlacionou-se negativamente com a CTC ($r = -0,97$) e com a porcentagem em carbono orgânico ($r = -0,96$), indicando que quanto menor o conteúdo em argilas, mais pobre em nutrientes e em matéria orgânica é o sedimento. Já a porcentagem em silte se correlacionou positivamente com a CTC ($r = 0,96$) e com o teor em carbono orgânico ($r = 0,97$), indicando a relação oposta.

Para ambos os períodos, o teor em argila se correlacionou com o teor em equivalente em U ($r = 1,00$) e com o teor em equivalente em Th ($r = 0,98$), indicando que quanto maior o teor em argilas, mais radioelementos são adsorvidos nos sedimentos (Figura 45).

Figura 45 – Relação entre os teores em argila e U (Eq), Th (Eq) e K (%) para os sedimentos amostrados em Agosto/2013 e Fevereiro/2014.



Para o mês seco, as amostras de sedimento do Rio Laranjinha coletadas a jusante da mina apresentaram maiores teores de U (Eq) e Th (Eq). Para o Ribeirão das Pedras, estes elementos foram mais elevados a montante da área da mina.

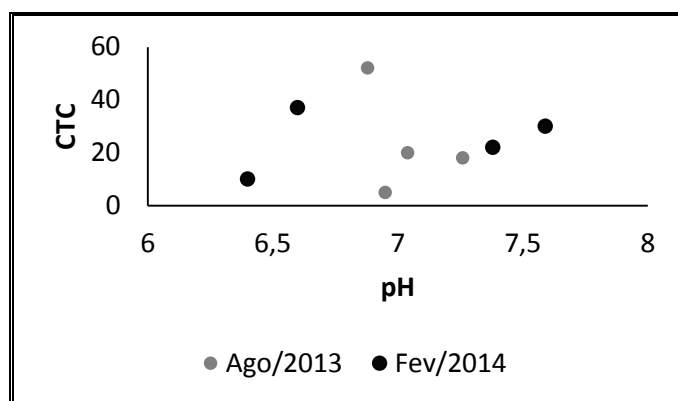
É possível notar que o pH dos sedimentos amostrados a jusante da mina (S2 e S4) apresentaram valores mais ácidos e maiores valores de CE do que os sedimentos amostrados a montante, e menores valores de carbono orgânico, para ambos os períodos de amostragem, o que pode representar um reflexo químico devido ao contato dos efluentes e

rejeitos da mineração com as águas naturais na região. Com exceção do potássio na amostra Sed2, os radioelementos foram mais concentrados a montante da mineração para ambos os cursos d' água.

5.2.1 Relações químicas entre as águas fluviais e sedimentos

A Figura 46 ilustra o aumento da CTC dos sedimentos com a diminuição do pH da água fluvial amostrada no mesmo local de coleta, para ambos os períodos de amostragem. É possível notar um aumento dos sítios de troca iônica disponíveis na superfície das partículas do sedimento com a diminuição da concentração de prótons no meio.

Figura 46 – Relação entre a CTC dos sedimentos e o pH das águas amostrados em Agosto/2013 e Fevereiro/2014.



A Figura 47 ilustra a relação entre o teor em equivalente em U nos sedimentos e a concentração de ^{234}U e ^{238}U nas águas amostradas nos mesmos locais e a Figura 48 ilustra a mesma relação com as concentrações de radônio e rádio nas águas.

Nota-se uma diminuição da concentração de ^{238}U nas águas com o aumento do equivalente em urânio nos sedimentos, no mês de agosto de 2013. A mesma relação neste período é verificada para o ^{222}Rn . Relação inversa foi verificada para o rádio e radônio em fevereiro, que tiveram as concentrações nos sedimentos mais elevadas conforme o aumento das concentrações destes elementos na água.

Figura 47 – Relação entre os teores em U (Eq) nos sedimentos e as concentrações de atividade do ^{234}U e ^{238}U nas águas fluviais amostrados em Agosto/2013 e Fevereiro/2014.

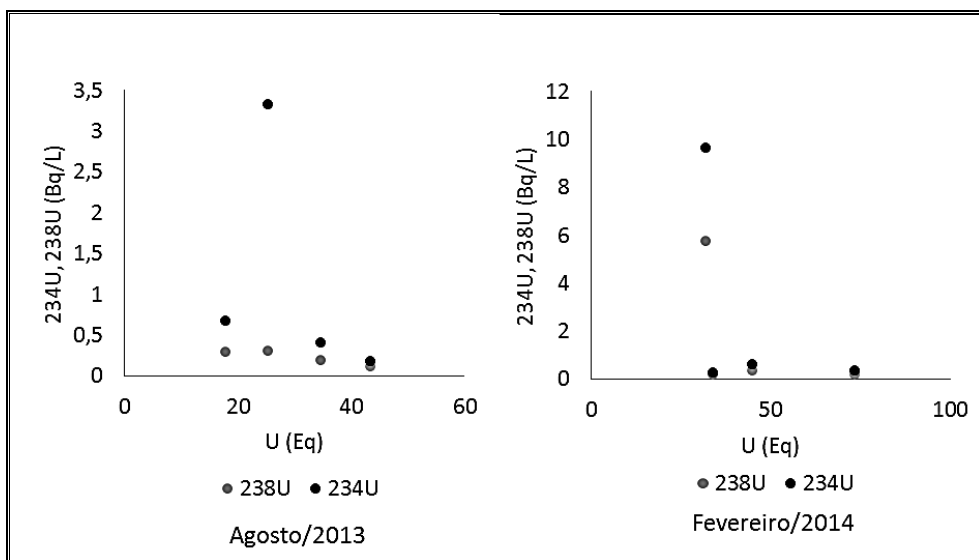
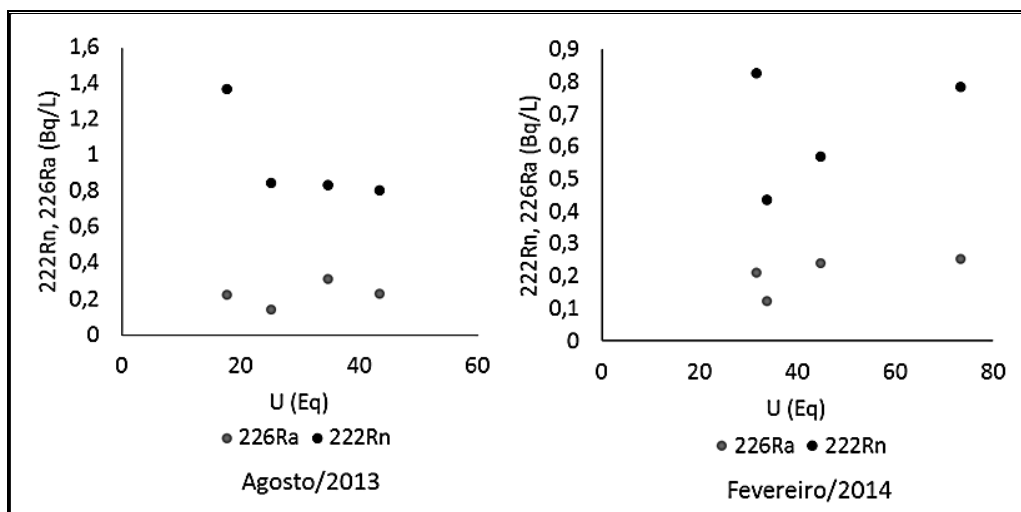
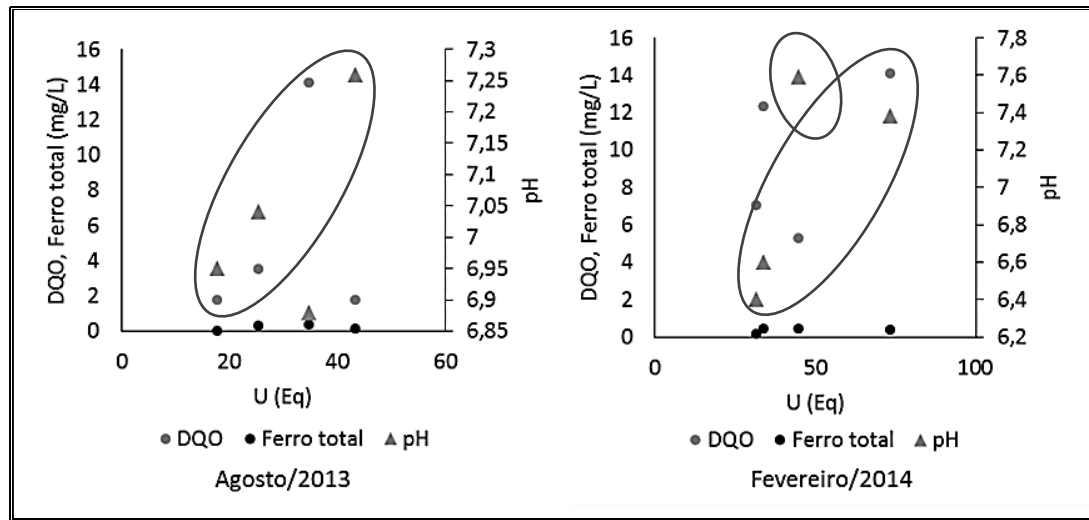


Figura 48 – Relação entre os teores em U (Eq) nos sedimentos e as concentrações das atividades do ^{222}Rn e ^{226}Ra nas águas fluviais amostrados em Agosto/2013 e Fevereiro/2014.



O teor em U dos sedimentos no primeiro mês de monitoramento exibiu correlação positiva com a DQO das águas e com o pH de forma mais significativa que no segundo mês (Fig 49).

Figura 49 – Relação entre a DQO, ferro e pH para os sedimentos amostrados em Agosto/2013 e Fevereiro/2014.



A concentração de U em meio oxidante é controlada pela absorção deste elemento (na forma VI) em matéria orgânica. Correlação entre o teor de urânio e de matéria orgânica foi verificada nos sedimentos de Needle's Eye, na Escócia (JAMET *et al.*, 1993). Em agosto de 2013, apenas o equivalente em tório se correlacionou com o teor em carbono orgânico nos sedimentos.

5.2.2 Distribuição de parâmetros radiométricos para os solos, sedimentos e rejeitos

As Figuras 50 – 57 ilustram a distribuição dos parâmetros radiométricos e químicos nos solos e rejeito da área investigada.

Figura 50 – Distribuição do U(Eq) e Th(Eq) em Agosto/2013 nos solos e rejeitos.

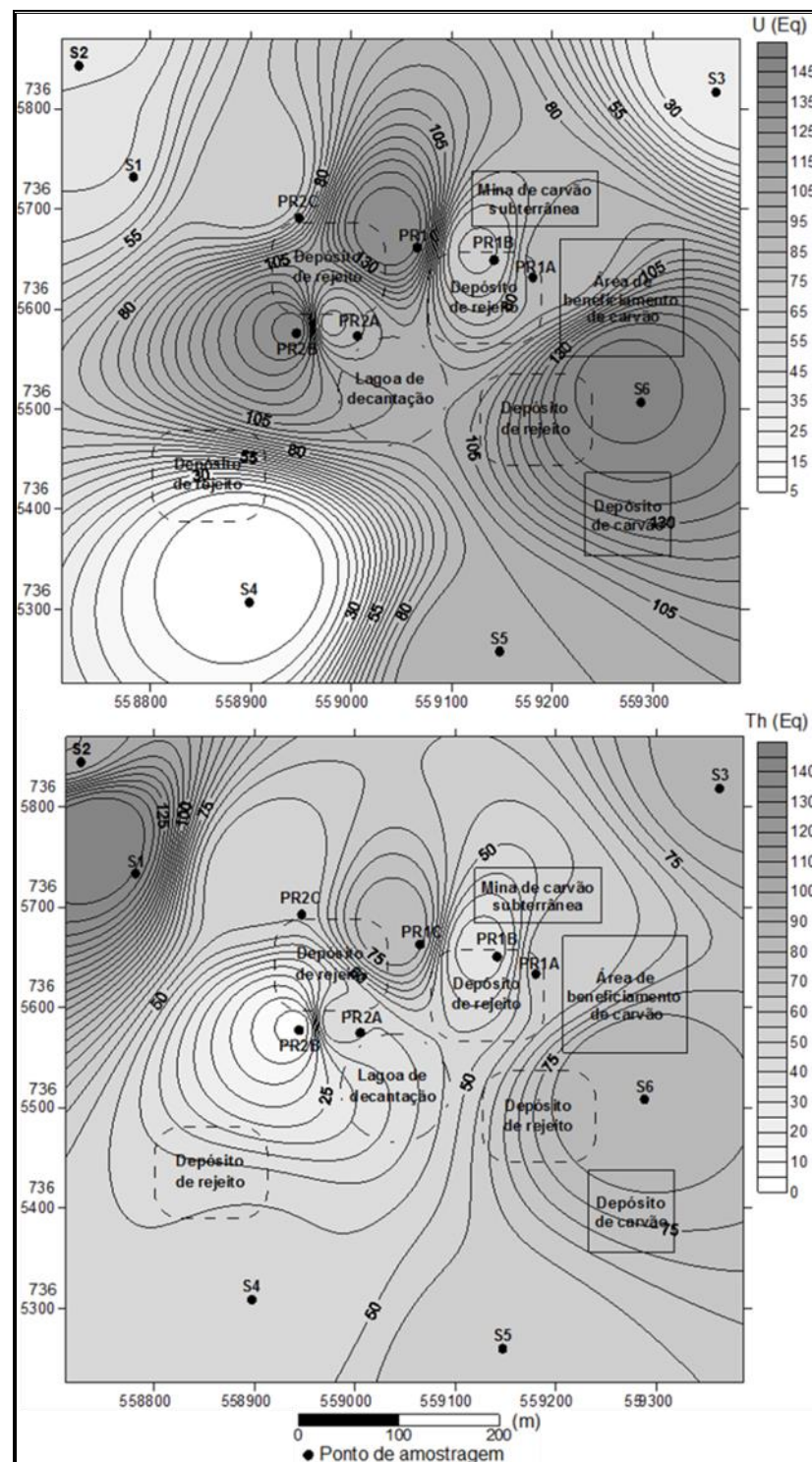


Figura 51 – Distribuição do K (%) e carbono orgânico em Agosto/2013 nos solos e rejeitos.

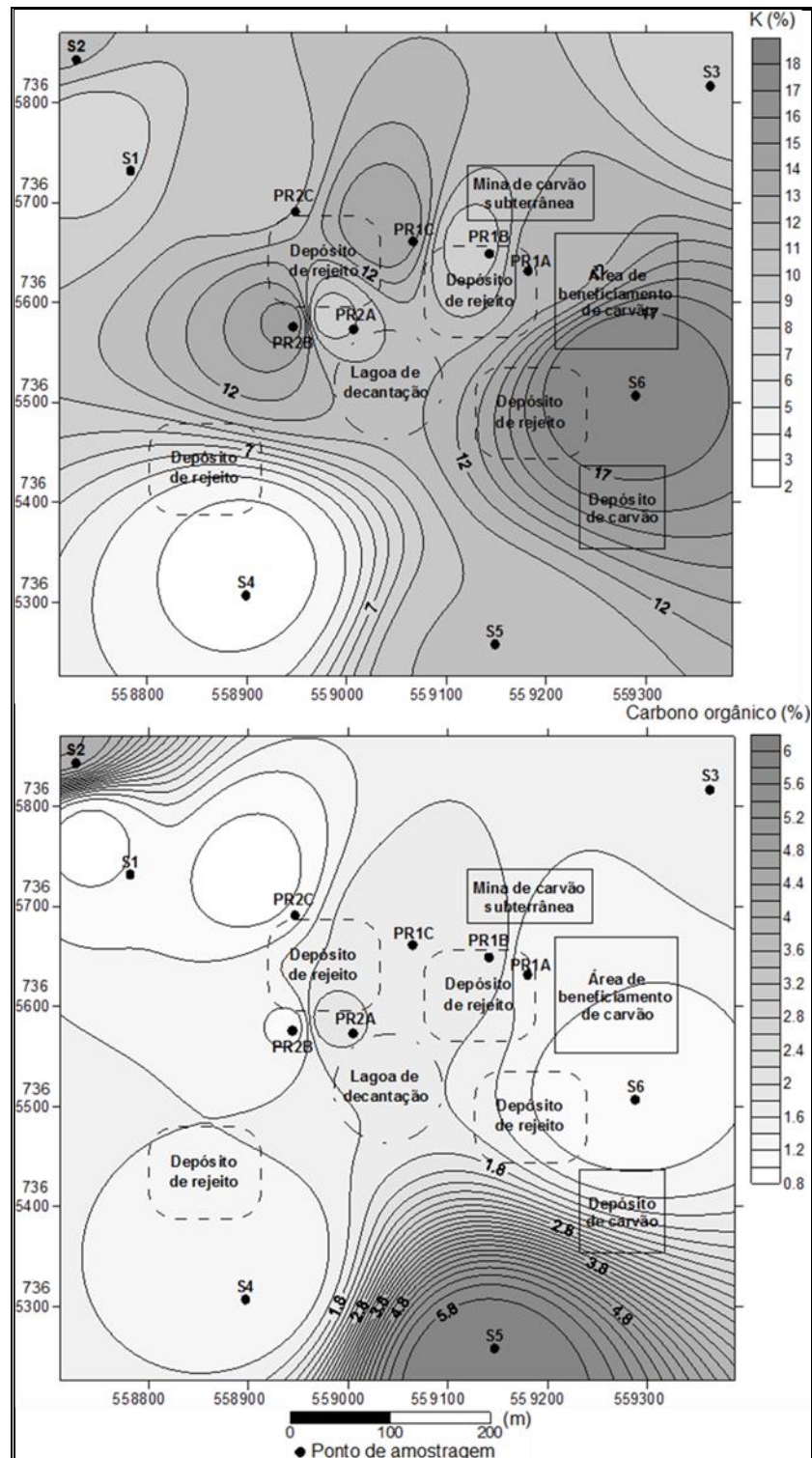


Figura 52 – Distribuição do pH e Eh em Agosto/2013 nos solos e rejeitos.

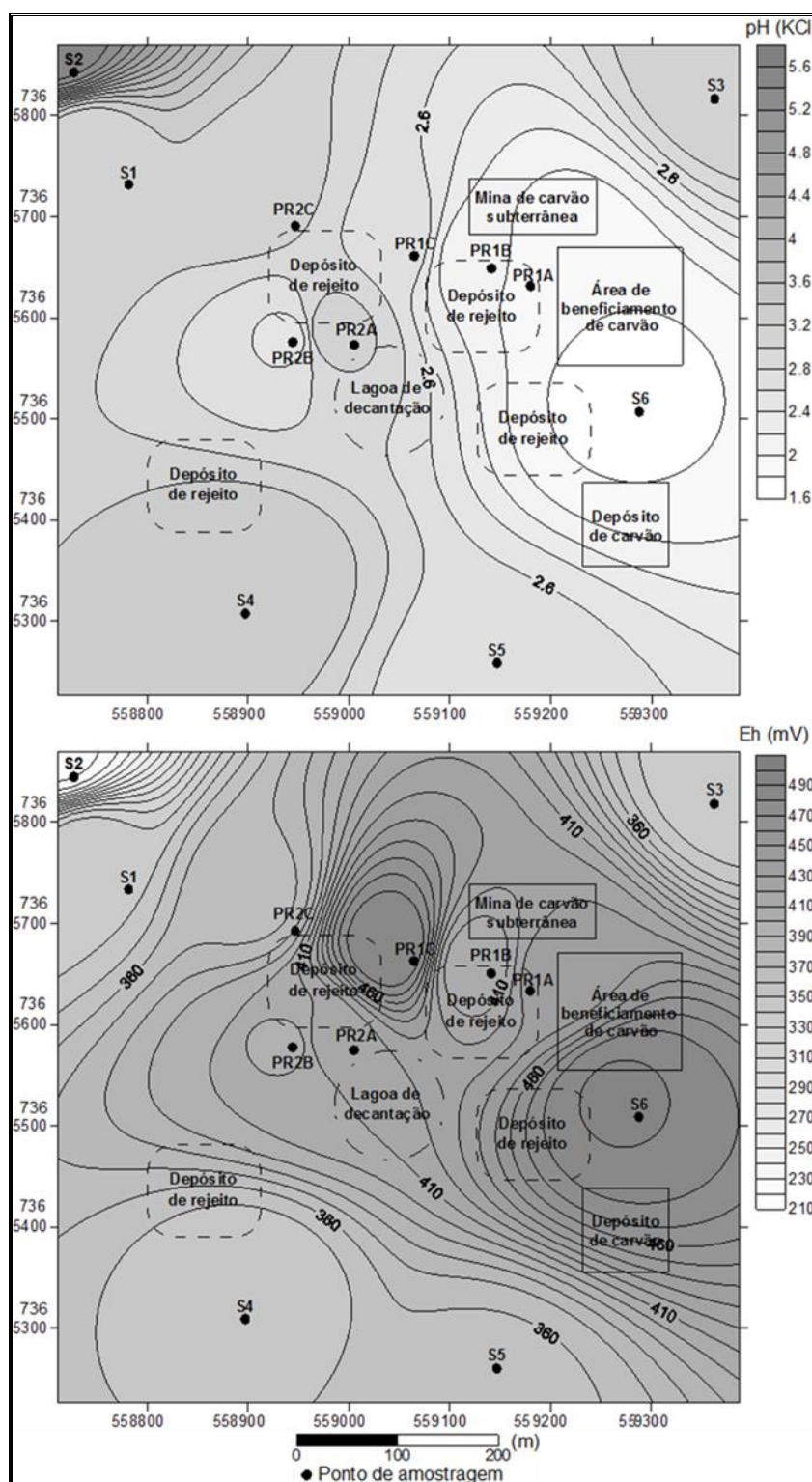


Figura 53 – Distribuição da CTC e CE em Agosto/2013 nos solos e rejeitos.

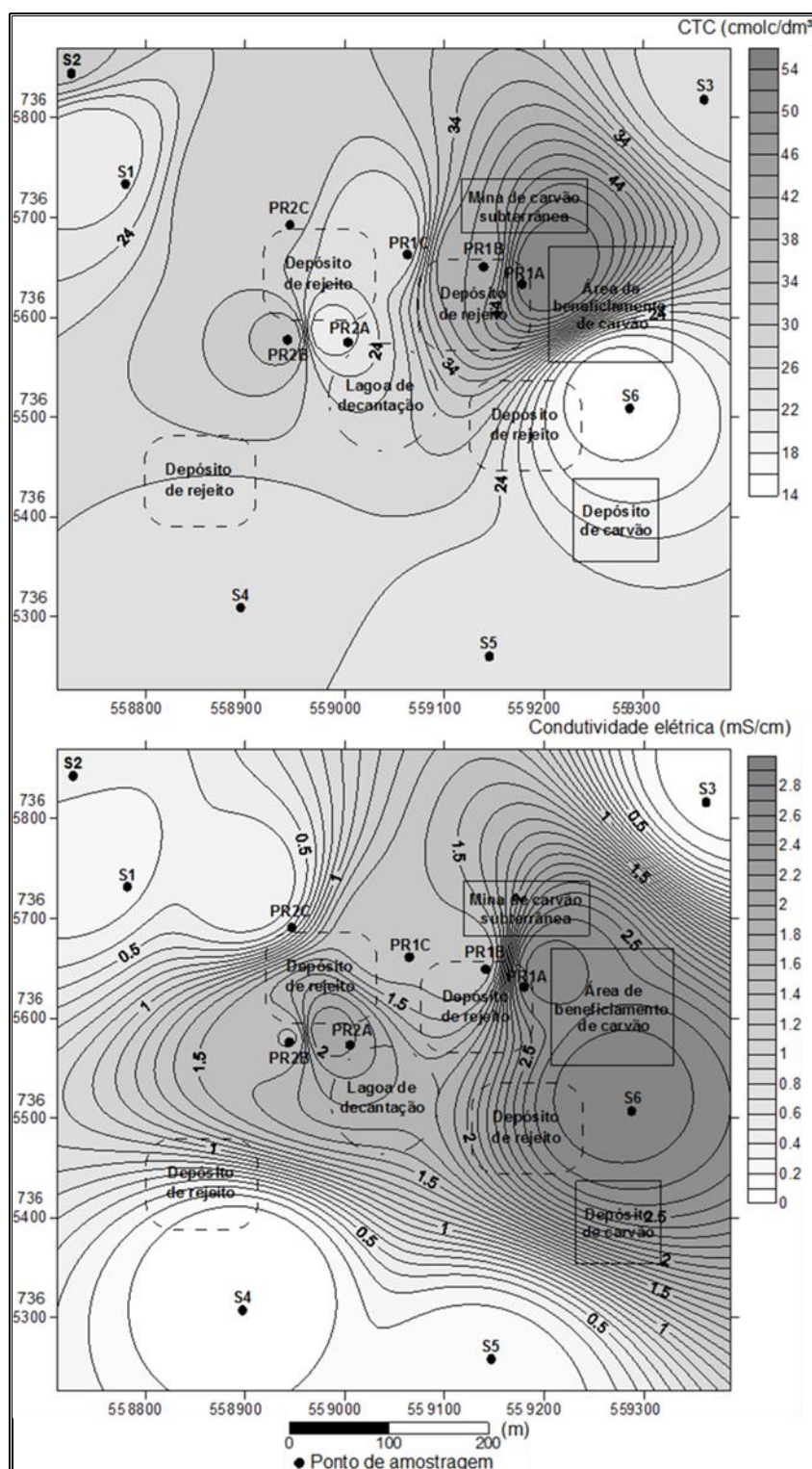


Figura 54 – Distribuição do U(Eq) e Th(Eq) em Fevereiro/2014 nos solos e rejeitos.

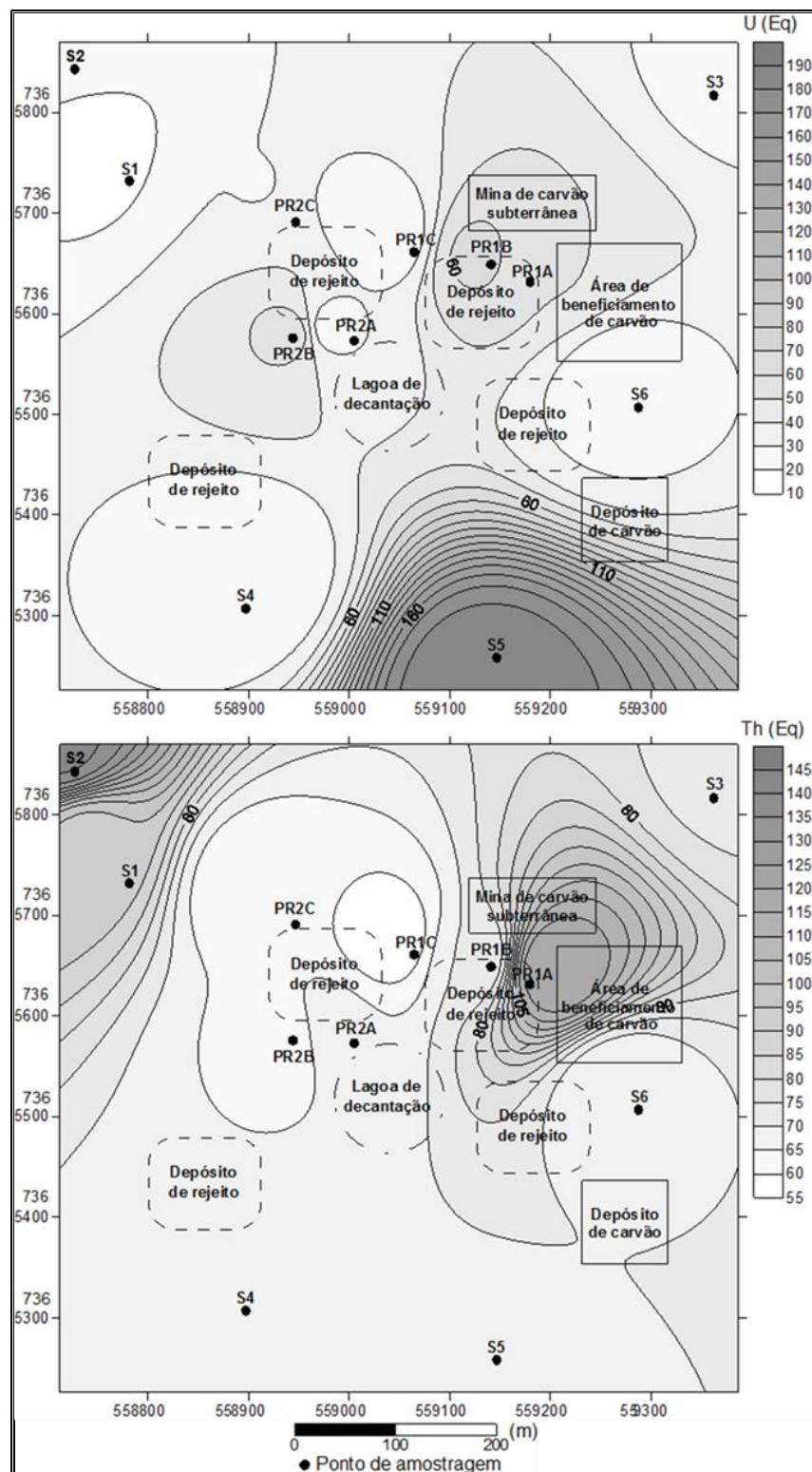


Figura 55 – Distribuição do K(%) e carbono orgânico em Fevereiro/2014 nos solos e rejeitos.

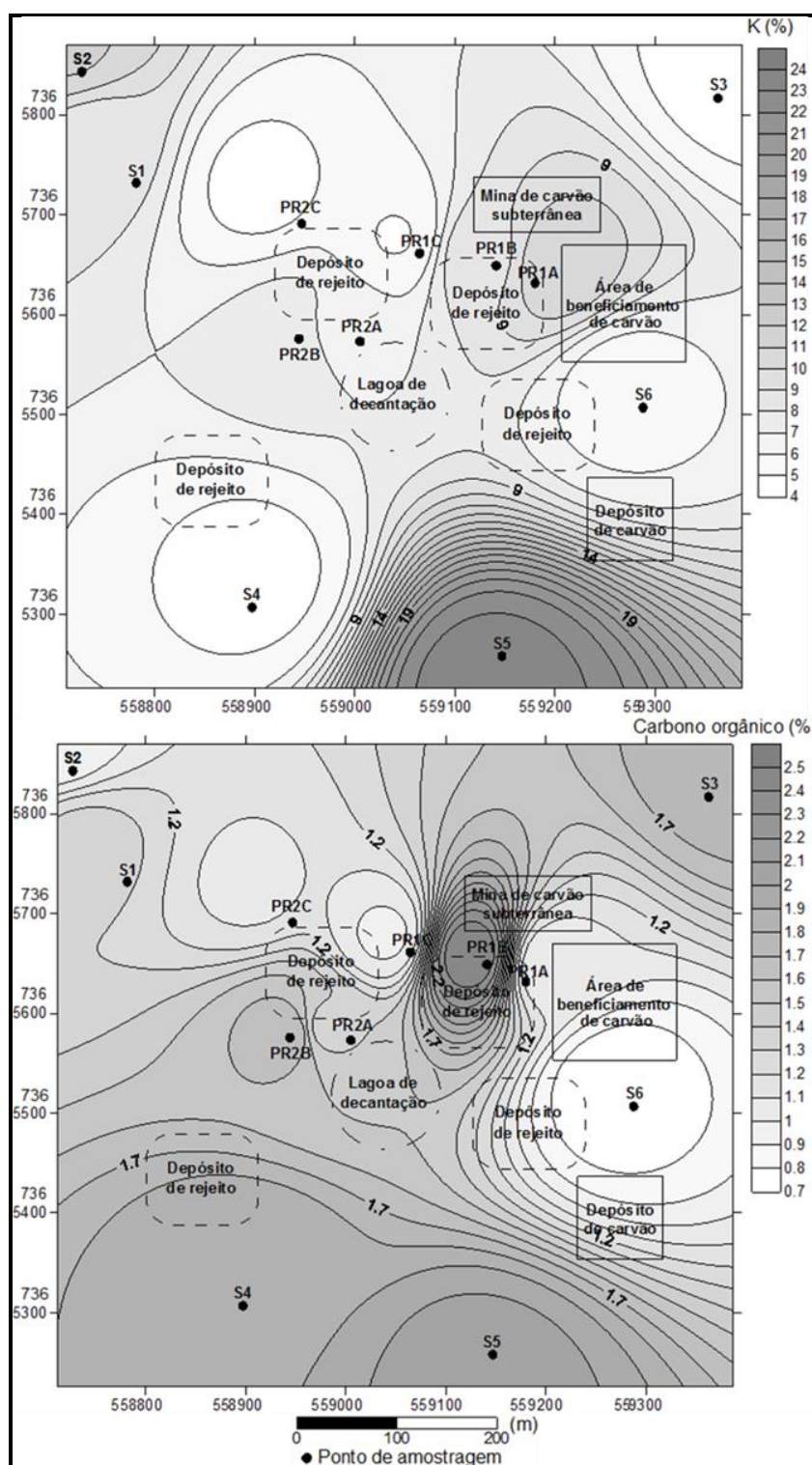


Figura 56 – Distribuição da CTC e CE em Fevereiro/2014 nos solos e rejeitos.

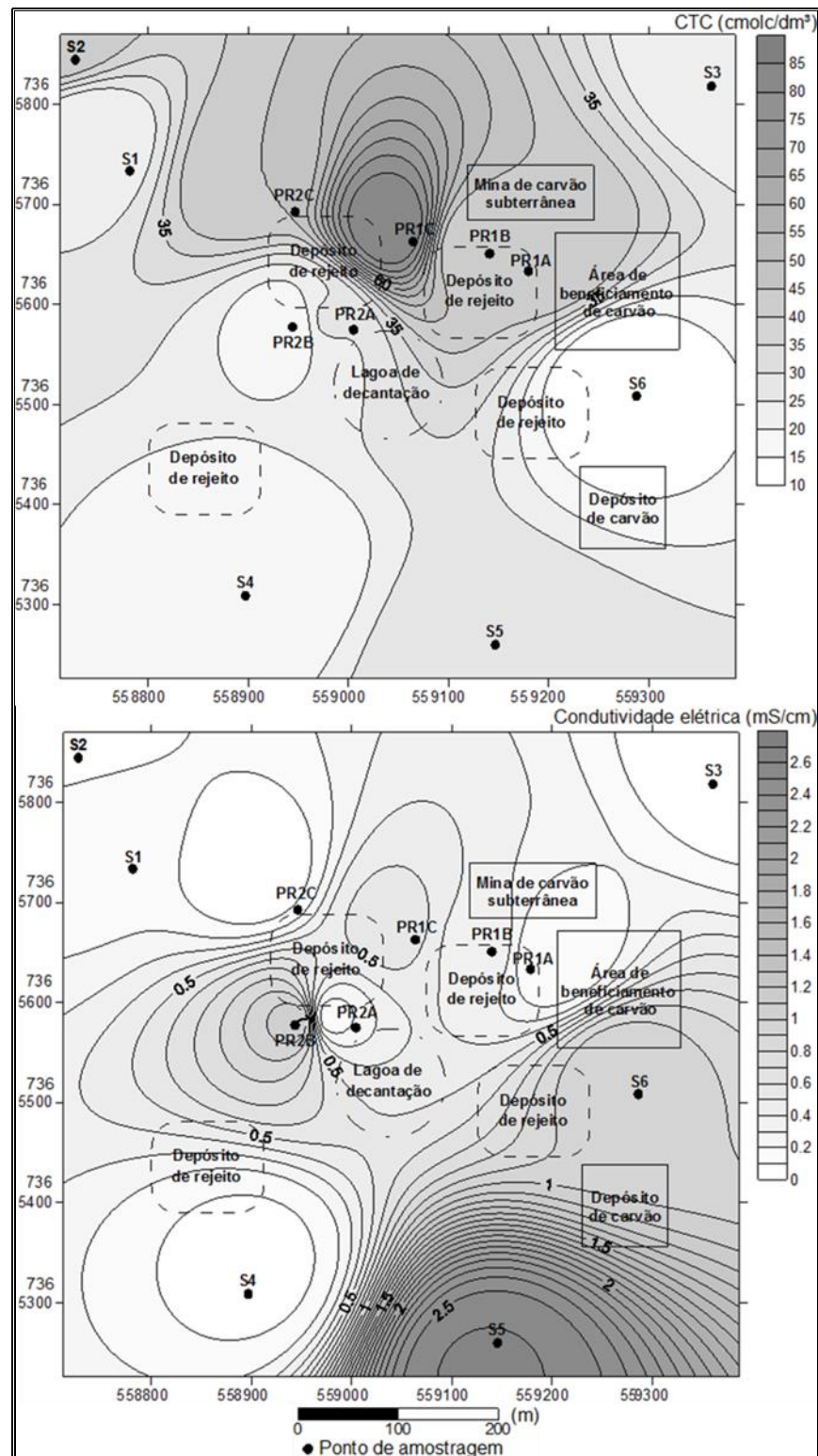
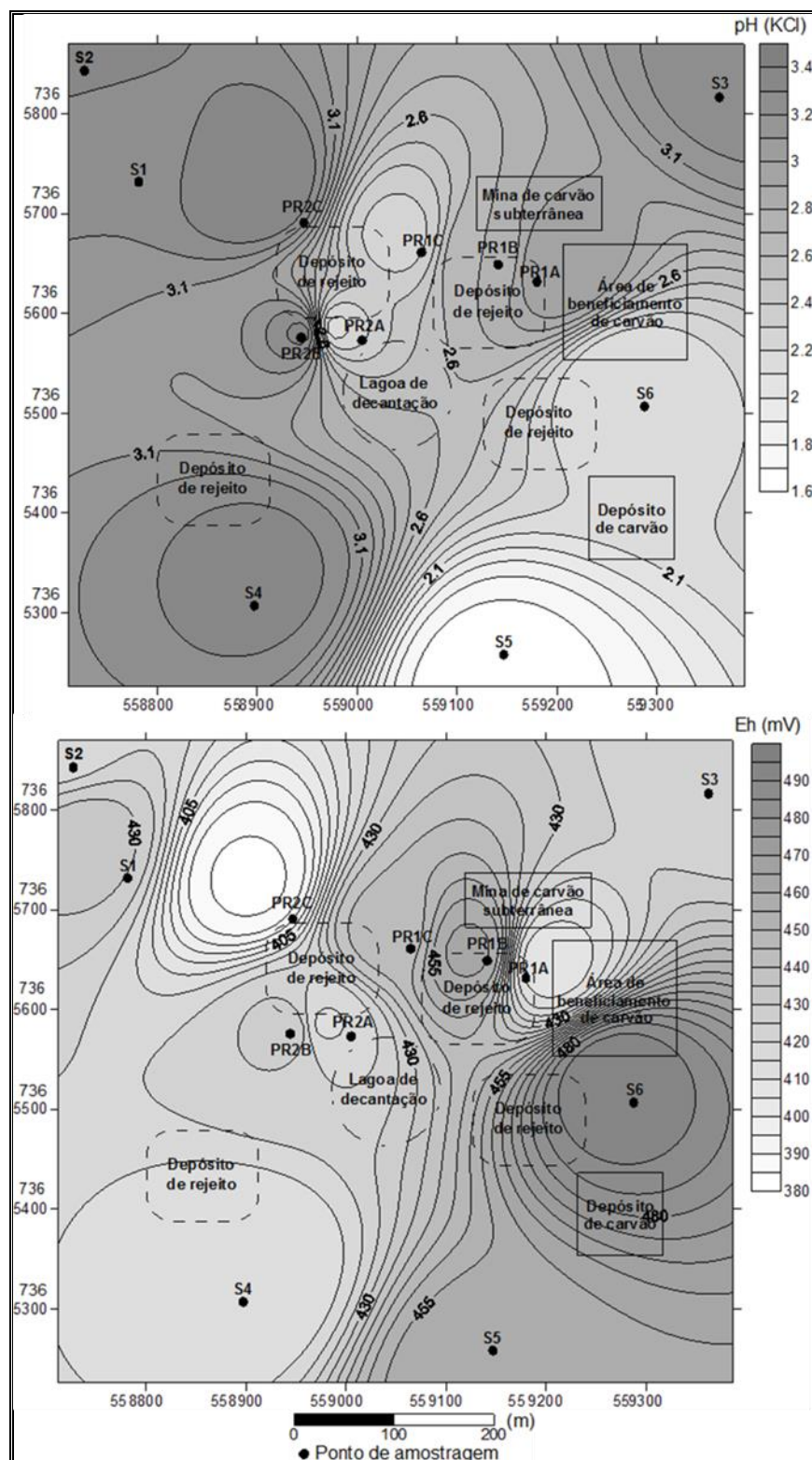


Figura 57 – Distribuição do pH e Eh em Fevereiro/2014 nos solos e rejeitos.



No mês seco, de forma geral, o pH apresentou-se ácido, em especial na área próxima aos depósitos de rejeito e de beneficiamento do carvão. Na região cujo solo apresentou-se como mais ácido, a CE dos solos foi mais elevada, assim como o potencial elétrico. A CTC apresentou-se pouco elevada nas áreas próximas aos depósitos de rejeito, em particular naquelas cujo pH foi bastante ácido.

O carbono orgânico apresentou-se com os menores valores nas áreas próximas aos depósitos de rejeito. O ácido presente nos depósitos de rejeito e que percolam pelo solo consomem o material orgânico via oxidação química, reduzem o pH dos solos e podem acarretar num aumento da CE do solo, ao dissolver minerais e elementos presentes nas rochas, rejeitos e nos solos.

Diferentemente do mês mais seco, o pH apresentou-se mais ácido nas áreas próximas ao depósito de carvão beneficiado na estação chuvosa. Nesta mesma área, a CE foi mais elevada, assim como o potencial elétrico do solo. A CTC exibiu valores baixos exceto na região entre os depósitos de rejeito. Diferenças entre os parâmetros monitorados nos dois meses podem existir em decorrência do transporte de substâncias pela água pluvial, como componentes orgânicos.

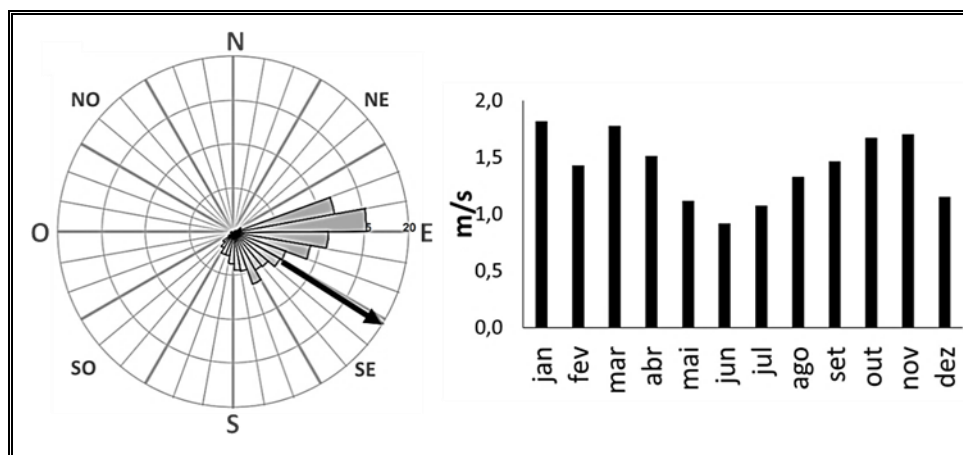
O potássio e urânio apresentaram-se mais elevados nos pontos S6, PR2B e PR2A, enquanto que o tório apresentou-se mais elevado nos pontos S2 e S4. É possível notar os maiores valores de K e U nas áreas de maior influência da DAM, ou seja, nos pontos em que os efluentes ácidos são gerados, cujo pH foi mais ácido e a CE elevada. O tório foi mais concentrado em regiões distintas, próximo ao ponto de monitoramento S2.

5.3 Biomonitoramento

5.3.1 Biomonitoradores para a qualidade do ar

Com base em dados fornecidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), a velocidade do vento entre 2.009 e 2.014 na região variou de 0,9 (Junho) a 1,8 (Janeiro), marcando diferenças consideráveis entre os meses. A direção do vento predominante foi SE-NO no mesmo período (Figura 58).

Figura 58 - Direção do vento (esquerda) e média mensal de velocidade do vento (direita) para o período de 2.009 a 2.014 na região em estudo.



A Tabela 15 exhibe os teores dos radionuclídeos nas amostras de material biológico.

Tabela 15 – Conteúdo de radionuclídeos nas samambaias, musgos e líquens (Bq.kg⁻¹) e razões isotópicas.

Amostra	²¹⁰ Po	²³² Th	²³⁰ Th	²³⁸ U	²³⁵ U	²³⁴ U	²³⁴ U/ ²³⁸ U	²³⁵ U/ ²³⁸ U
F1	29,90 ± 1,94	0,57 ± 0,12	3,18 ± 0,34	1,92 ± 0,26	0,05 ± 0,05	2,43 ± 0,31	1,27	0,03
F2	18,32 ± 1,44	0,08 ± 0,01	0,29 ± 0,03	0,28 ± 0,04	0,01 ± 0,01	0,37 ± 0,05	1,30	0,05
F3	38,20 ± 2,72	0,16 ± 0,04	1,95 ± 0,16	1,87 ± 0,32	0,17 ± 0,10	2,37 ± 0,36	1,27	0,09
F4	0,96 ± 0,05	0,21 ± 0,04	0,51 ± 0,06	0,38 ± 0,05	0,00 ± 0,00	0,67 ± 0,07	1,75	0,00
F5	14,42 ± 0,55	0,14 ± 0,02	0,49 ± 0,05	0,40 ± 0,05	0,00 ± 0,00	0,57 ± 0,06	1,42	0,00
L1	350,89 ± 33,47	9,19 ± 2,05	10,86 ± 2,24	0,64 ± 0,36	2,57 ± 1,74	5,71 ± 2,05	8,89	4,00
L2	166,41 ± 5,47	0,38 ± 0,08	2,60 ± 0,23	7,88 ± 0,46	0,98 ± 0,15	7,73 ± 0,45	0,98	0,12
L3	144,83 ± 10,08	0,28 ± 0,07	0,24 ± 0,07	0,66 ± 0,08	0,00 ± 0,00	0,87 ± 0,10	1,32	0,00
L4	616,73 ± 49,48	0,95 ± 0,52	1,09 ± 0,53	0,52 ± 0,13	0,01 ± 0,02	0,30 ± 0,09	0,57	0,03
L5	306,93 ± 11,86	0,29 ± 0,12	0,95 ± 0,25	1,22 ± 0,11	0,05 ± 0,02	1,35 ± 0,12	1,10	0,04
L6	182,79 ± 4,91	-	-	3,60 ± 0,58	2,97 ± 0,29	4,78 ± 0,58	1,33	0,83
L7	120,36 ± 3,99	5,94 ± 0,22	6,74 ± 0,25	2,93 ± 0,11	0,14 ± 0,02	4,67 ± 0,15	1,60	0,05
L8	135,05 ± 3,91	0,59 ± 0,05	1,16 ± 0,08	1,62 ± 0,10	0,03 ± 0,01	1,95 ± 0,11	1,20	0,02
L9	274,66 ± 7,97	2,48 ± 1,24	3,48 ± 1,49	3,36 ± 0,33	0,19 ± 0,08	5,08 ± 0,41	1,51	0,06
L10	357,63 ± 23,23	1,23 ± 0,12	2,36 ± 0,17	3,57 ± 0,89	0,28 ± 0,29	4,72 ± 1,05	1,32	0,08
L11	303,53 ± 3,07	3,07 ± 0,16	29,35 ± 1,18	56,03 ± 1,36	1,96 ± 0,12	54,04 ± 1,32	0,96	0,04
L12	213,50 ± 8,49	1,17 ± 0,12	3,73 ± 0,24	0,33 ± 0,06	0,01 ± 0,01	0,35 ± 0,06	1,04	0,02
M1	257,39 ± 6,04	1,39 ± 0,09	23,62 ± 0,99	270,59 ± 6,74	22,18 ± 0,63	249,66 ± 6,23	0,92	0,08
M2	720,45 ± 16,27	4,90 ± 0,22	28,66 ± 1,07	22,30 ± 0,61	0,41 ± 0,05	34,74 ± 0,88	1,56	0,02
M3	107,20 ± 3,31	6,18 ± 0,31	6,69 ± 0,33	3,84 ± 0,19	0,79 ± 0,07	6,97 ± 0,29	1,82	0,21
M4	150,00 ± 4,10	4,05 ± 0,23	5,77 ± 0,30	20,61 ± 0,76	0,72 ± 0,08	24,99 ± 0,88	1,21	0,04

A Tabela 16 exibe as concentrações médias dos radionuclídeos para cada grupo de organismo investigado.

Tabela 16 – Concentrações médias de atividade dos radionuclídeos nas samambaias, musgos e líquens (Bq.kg⁻¹).

	Musgos	Líquens	Samambaia
²¹⁰ Po	308,76 ± 7,43	264,44 ± 14,50	25,21 ± 1,66
²³⁰ Th	16,18 ± 0,68	5,69 ± 0,61	1,28 ± 0,13
²³² Th	4,13 ± 0,21	2,33 ± 0,43	0,23 ± 0,05
²³⁸ U	79,34 ± 2,07	6,86 ± 0,38	0,97 ± 0,15
²³⁵ U	6,03 ± 0,21	0,77 ± 0,23	0,05 ± 0,05
²³⁴ U	79,09 ± 2,07	7,63 ± 0,54	1,28 ± 0,17

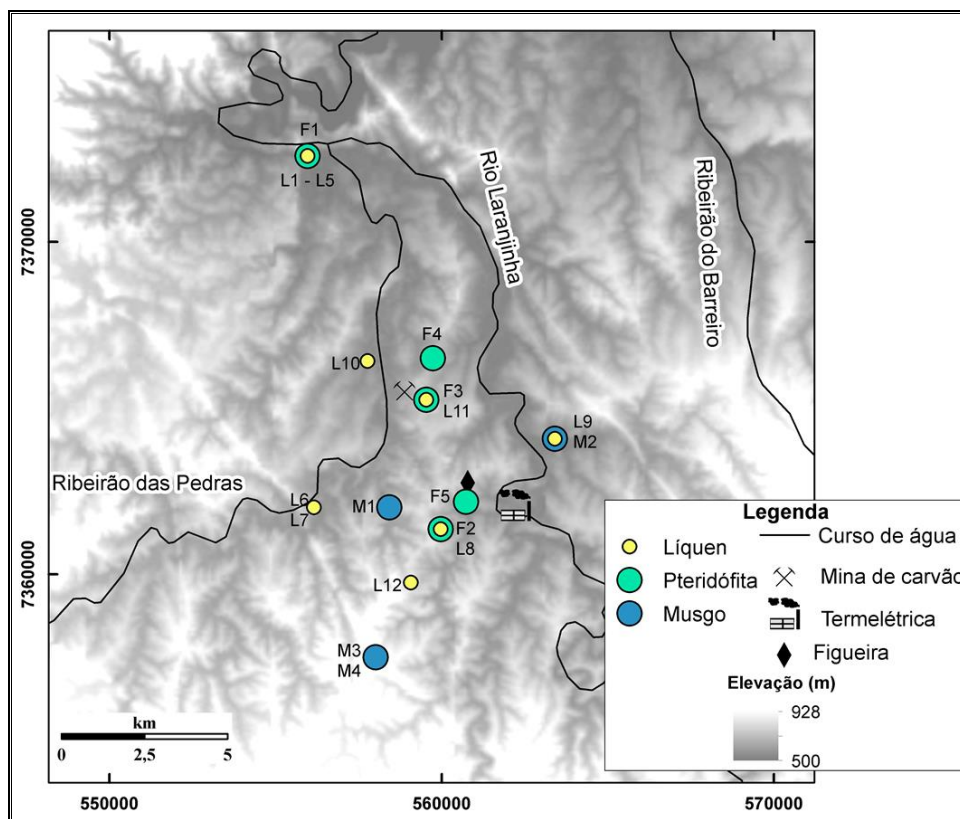
Os musgos apresentaram concentrações médias de todos os radionuclídeos mais elevadas quando comparados com as concentrações médias das amostras de líquens e samambaia e os líquens, por sua vez, apresentaram concentrações médias dos radionuclídeos mais elevadas do que a espécie de samambaia investigada. Dos isótopos investigados, o ²¹⁰Po foi o mais concentrado nas espécies, baseado nas concentrações médias expressas na Tabela 16.

Foi possível notar que a espécie de samambaia absorveu maior quantidade de ²¹⁰Po, seguido de ²³⁰Th, ²³⁴U, ²³⁸U, ²³²Th e ²³⁵U. Comportamentos distintos foram verificados para os demais grupos de organismos: os musgos absorveram maior concentração de atividade de ²¹⁰Po, seguido de ²³⁸U, ²³⁴U, ²³⁰Th, ²³⁵U e ²³²Th, enquanto que os líquens absorveram mais ²¹⁰Po seguido de ²³⁴U, ²³⁸U, ²³⁰Th, ²³²Th e ²³⁵U.

Para uma melhor visualização da localização dos pontos de amostragem, a Figura 59 foi confeccionada apenas com as amostras utilizadas para o bomonitoramento da qualidade do ar na região de Figueira, indicando a topografia e possíveis barreiras geográficas para a deposição e transporte do material particulado e gases provenientes da queima de carvão da termelétrica e das atividades de extração de carvão mineral.

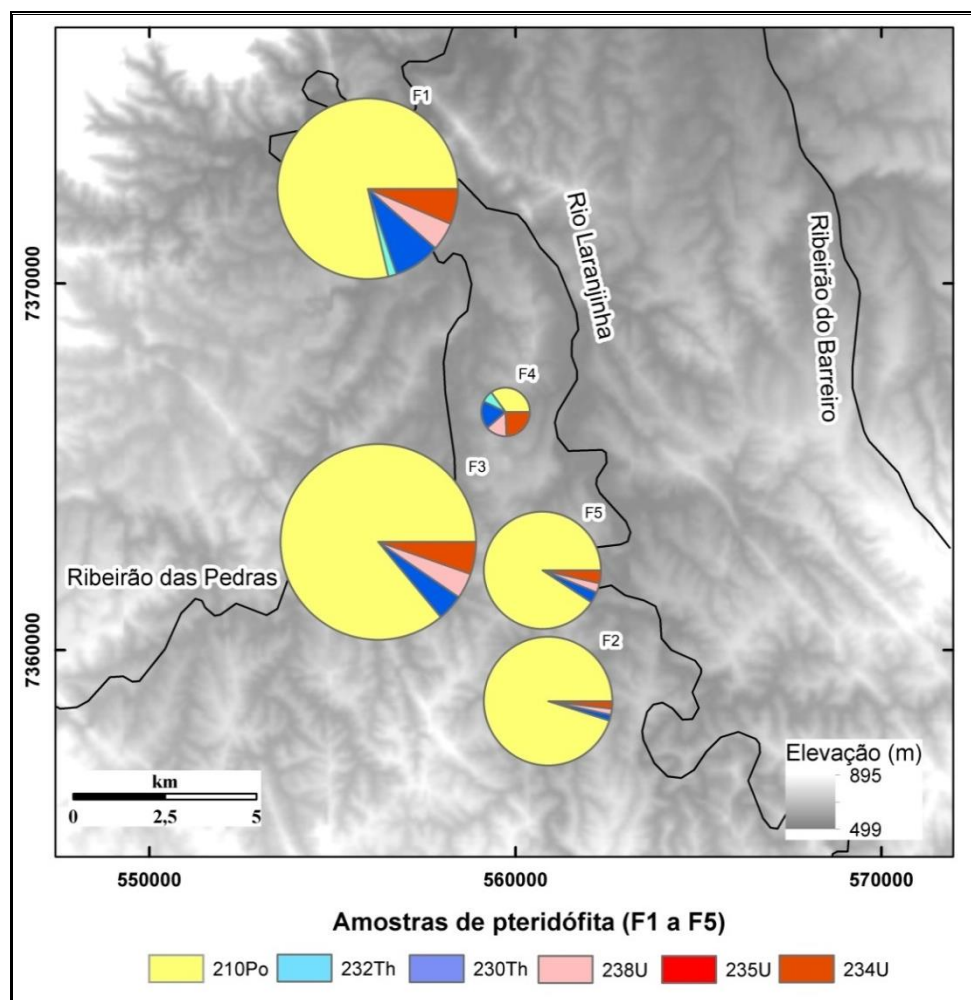
Com os dados obtidos, as Figuras 60 a 62 foram confeccionadas e ilustram o conteúdo de ²¹⁰Po, ²³²Th, ²³⁰Th, ²³⁸U, ²³⁵U and ²³⁴U em samambaias, musgos e líquens. Os gráficos de pizza expressam o conteúdo relativo de cada isótopo para cada amostra.

Figura 59 – Localização dos pontos de amostragem dos líquens, musgos e samambaias indicando possíveis barreiras topográficas.



Microgramma squamulosa (Kaulf.) De la Sota é uma samambaia epífita neotropical comum do Brasil e de outros países da América Latina, como Peru, Bolívia, Argentina, Paraguai e Uruguai, e pode ser encontrada em árvores de florestas primárias e secundárias e em árvores isoladas em ambientes urbanos e rurais (ROCHA *et al.*, 2014). Esta espécie nativa pode ser considerada bioindicadora em potencial, uma vez que algumas adaptações morfológicas foram encontradas nesta espécie em ambientes poluídos, como uma diminuição na área dos estômatos a fim de minimizar a absorção de poluentes e a perda de água pela planta (ALVES *et al.*, 2001). Rocha *et al.* (2014) sugeriram que estudos controlados envolvendo exposição a poluentes pode contribuir para aumentar o conhecimento sobre esta espécie como bioindicadora potencial da poluição do ar atmosférico. A Fig. 60 ilustra os teores de radionuclídeos encontrados em amostras desta espécie coletadas na área.

Figura 60 – Distribuição dos radionuclídeos nas amostras de samambaia.



Na área investigada, esta espécie de samambaia foi encontrada com frequência nas áreas urbanas, rurais e nos ambientes afetados pela mineração e apresentaram as menores concentrações de polônio (que variou de $0,96 \pm 0,05 \text{ Bq.kg}^{-1}$ a $38,20 \pm 2,72 \text{ Bq.kg}^{-1}$) quando comparado com os musgos (com concentração de Po que variou de $107,20 \pm 3,31 \text{ Bq.kg}^{-1}$ a $720,45 \pm 16,27 \text{ Bq.kg}^{-1}$) e líquens (cujas concentrações de Po variaram de $120,36 \pm 3,99 \text{ Bq.kg}^{-1}$ a $616,73 \pm 49,48 \text{ Bq.kg}^{-1}$), sendo menos sensível como um biomonitor do que os musgos e líquens amostrados em termos de acumulação de Po.

Apesar da amostra F1 estar localizada em área mais afastada da termelétrica, a mesma apresentou as concentrações mais elevadas de ^{232}Th , ^{230}Th , ^{238}U e ^{234}U . Uma explicação para este fato pode estar associada à direção preferencial do vento, que corresponde à área em que esta amostra foi coletada.

No caso dos líquens, durante a amostragem destes organismos, observou-se que as espécies frutícolas (amostras L2 e L3) foram menos comuns na área de estudo e ocorrem

com mais frequência nas zonas remotas da mina e da usina termelétrica. Este grupo apresenta muitas ramificações e uma única ligação com a superfície (KAFFER *et al.*, 2012), diferentemente dos líquens classificados como foliosos (amostras L1 e L4 - L12), que são conhecidos por apresentarem a maior proporção de área superficial por peso seco e, geralmente, possuem um talo com superfícies bem ligadas ao substrato, os quais foram encontrados com maior frequência na área, tanto urbana como rural.

Por outro lado, no ambiente mais próximo das atividades de mineração de carvão, os líquens mais frequentes foram do tipo crustoso (não amostrados). Estes líquens são fortemente e estreitamente ligados aos seus substratos, sendo de difícil remoção e amostragem. Sua predominância nas áreas de grandes impactos ambientais e de emissões gasosas na área de estudo indicam que este grupo de líquens é mais resistente às mudanças ambientais.

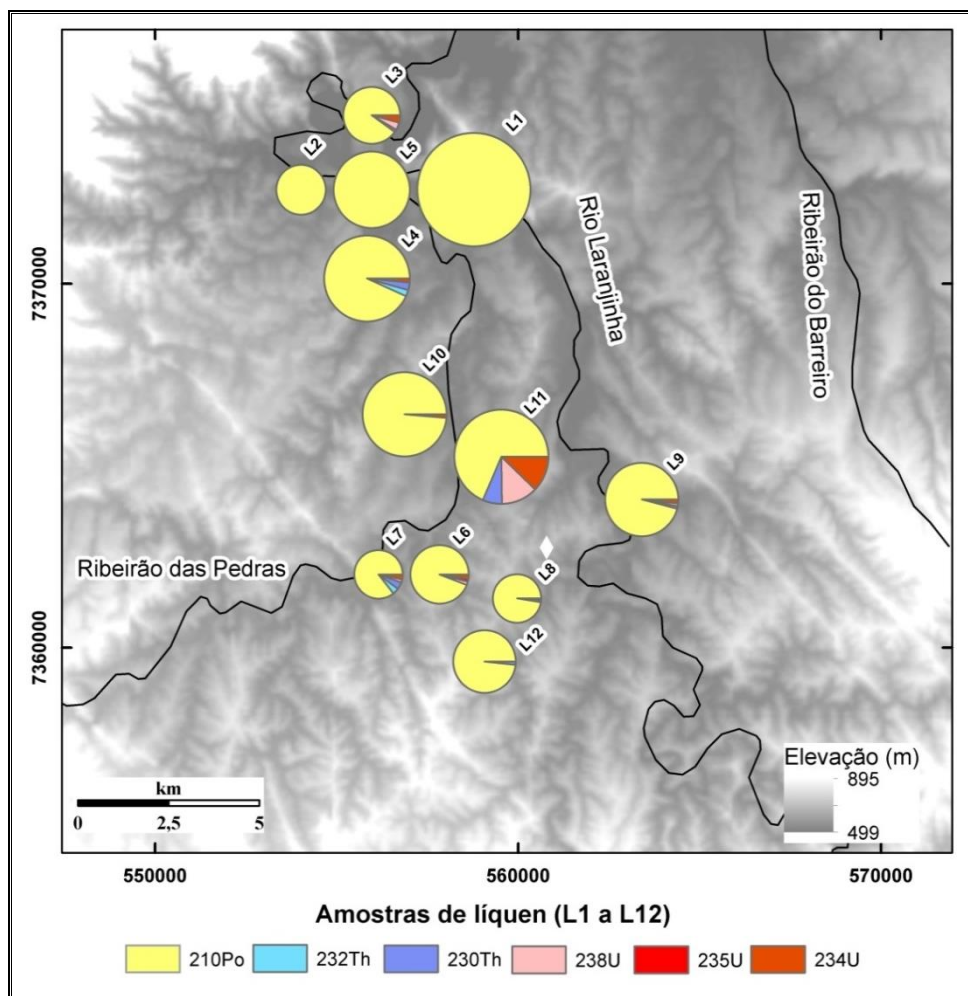
Assim, os líquens crustosos são os mais resistentes, enquanto os fruticulosos parecem ser o grupo mais sensível ao passo que os líquens foliosos apresentam sensibilidade, embora parecem resistir mais do que as espécies fruticulosas. Este fato demonstra que na área atividades humanas são capazes de afetar a comunidade de líquens. Isto é comparável com os resultados registrados por Kaffer *et al.* (2011) em monitoramento realizado na cidade de Porto Alegre, Rio Grande do Sul, em que foram encontrados líquens crustosos como os mais abundantes e resistentes, seguidos pelos foliosos.

Em áreas antropizadas, a comunidade dos líquens não é tão diversa como em ambientes naturais e as espécies são compostas por aqueles que toleram o excesso de luz e vento, como indivíduos da família Parmeliaceae (KAFFER *et al.*, 2011). Na área de estudo, a família Parmaliaceae (L1, L3-L6, L8 - L12) foi a mais frequente e alguns indivíduos das famílias Ramalinaceae (L2) e Physciaceae (L7) também foram amostrados. Segundo Marcelli (1998), na sequência da família Parmeliaceae, Physciaceae é a segunda família mais abundante no número de espécies no Brasil e a família Parmeliaceae é a mais comum na região Sul do país (KAFFER *et al.*, 2011).

Alguns estudos demonstram que os líquens foliosos acumulam maiores quantidades de elementos quando comparados com os fruticulosos (ST. CLAIR *et al.*, 2002). Na área de estudo, líquens fruticulosos (L2 e L3) apresentaram menor teor de polônio do que os foliosos (L1, L4 e L5) amostrados no mesmo local.

A Fig. 61 ilustra os teores de radionuclídeos encontrados nas amostras coletadas na área de estudo.

Figura 61 – Distribuição dos radionuclídeos nas amostras de líquens.



Os líquens investigados apresentaram alta variabilidade de ^{238}U , o que pode ser atribuída a vários fatores, tais como diferentes valores de fundo nos pontos de amostragem, os diferentes níveis de contaminação em cada local de amostragem, diferente exposição das amostras decorrentes da posição em que estão localizadas que pode interferir no contato com as partículas da atmosfera, localização em relação à exposição à direção do vento predominante (LOPPI *et al.*, 1999) e os diferentes mecanismos de bioacumulação do elemento em diferentes espécies de líquens (DI LELLA *et al.*, 2003).

A rota preferencial do vento pode ser uma das explicações para o fato das amostras L4 (que apresentou a maior concentração de ^{210}Po), L1 (que apresentou as maiores concentrações de ^{232}Th e ^{230}Th) e L2 (que apresentou as maiores concentrações de ^{238}U) apresentarem elevados teores de alguns dos radionuclídeos investigados, tal como encontrado por Sert *et al.* (2011), que verificaram além disso relações irregulares entre a

distância de uma termelétrica movida a carvão e a contaminação em musgos e líquens, sendo que a direção dos ventos dominantes causa uma diminuição na concentração dos poluentes com o aumento da distância a partir da fonte de origem.

O mapa de distribuição do polônio nos líquens na área de estudo indica que a direção predominante do vento é Sudeste em direção ao Nordeste e Norte em direção ao Sul. Esta figura indica também que diferentes espécies amostradas no mesmo local pode apresentar diferenças em suas taxas de acumulação.

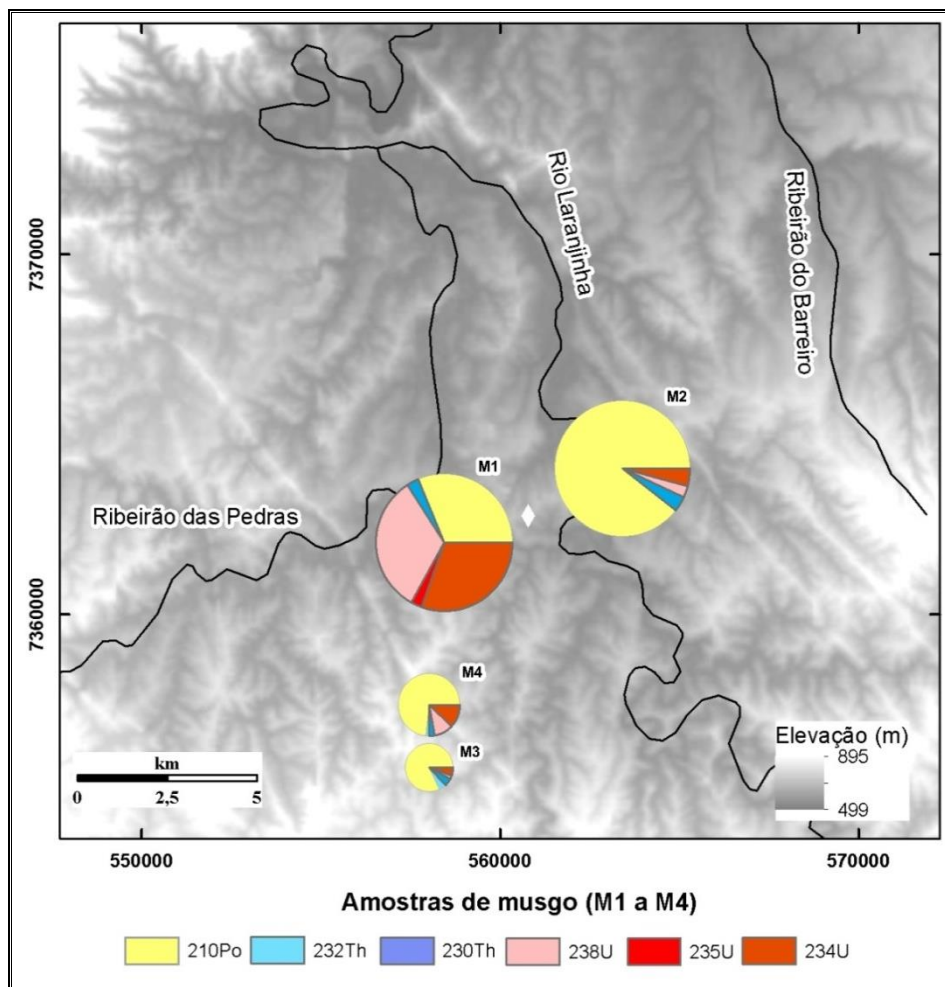
No caso dos musgos, a espécie *Cylindrocolea rhizantha* (Mont.) R.M. Schust exibiu concentrações mais elevadas de Po do que a *Sematophyllum galipense* (Müll. Hal.) Mit na ordem de 2-8 vezes, sendo mais sensível como biomonitora. Em geral, as espécies de musgo parecem acumular mais ^{210}Po do que as espécies de líquens, o mesmo encontrado por Sert *et al.* (2011).

A Fig. 62 ilustra a distribuição dos radionuclídeos nas espécies de musgos amostradas na área de estudo.

A maior absorção de ^{210}Po nestas espécies pode estar relacionada com suas características biológicas, mas o acúmulo de elementos por musgos – e líquens - depende de outros fatores além da espécie investigada, como por exemplo da fonte e disponibilidade dos radionuclídeos e das características do substrato. Dessa forma, fatores abióticos, como os níveis de poluição, direção do vento e mudanças climáticas podem afetar a absorção de elementos pelos musgos e devem ser considerados nos estudos envolvendo bioindicadores passivos.

Por exemplo, M3 e M4 foram amostrados em áreas mais elevadas quando em comparação com as áreas de amostragem de M1 e M2, porém em áreas a montante da mina e da termelétrica de acordo com a direção preferencial do vento. Delfanti *et al.* (1999) relataram que altas concentrações de metais traço em musgos são encontradas nos organismos mais grossos e mais densos e nas áreas expostas aos ventos dominantes e às maiores taxas de pluviosidade. A espécie de musgo *Sematophyllum galipense* (Müll. Hal.) Mit apresenta filóides mais largos que a espécie *Cylindrocolea rhizantha* (Mont.) R.M. Schust, porém apresentou menores teores de polônio, assim como de ^{230}Th , ^{238}U e ^{234}U .

Figura 62 – Distribuição dos radionuclídeos nas amostras de musgos.



O sistema rizoide de musgos permite que estes organismos absorvam em parte os nutrientes do solo e os transportem para as partes aéreas, no entanto, como estes organismos geralmente não têm sistemas vasculares e órgãos para absorver minerais a partir do solo e o contato entre o musgo e seu substrato não é muito bem desenvolvido (BORYLO et al, 2012), estes organismos normalmente adquirem os minerais essenciais ao longo de sua superfície exposta à atmosfera. Apesar disso, de acordo com Bao *et al.* (2016), musgos em contato com substratos basálticos apresentam um potencial considerável para acumular elementos traço em seus tecidos a partir destas rochas.

Na área de estudo não foi observada relação direta entre as concentrações de atividade dos radionuclídeos com o tipo de substrato sobre o qual foram amostrados, no entanto, uma observação pode ser feita no caso da espécie *Cylindrocolea rhizantha* (Mont.) RM Schust, que apresentou maiores concentrações de atividade dos isótopos de urânio quando encontrada em solo (M1) do que em rocha (M2). Observação oposta foi verificada

no caso do polônio e dos isótopos de tório, que apresentaram concentrações de atividade mais elevadas nas amostras coletadas em rocha como material de substrato para os musgos.

Além das características biológicas, características ambientais também modificam a absorção de elementos por líquens e musgos e o tipo de vegetação que cobre os pontos de amostragem é outro fator importante que pode controlar as concentrações de ^{210}Po nestes organismos, uma vez que as espécies que crescem em partes inferiores de troncos de árvores estão protegidas contra a deposição radioativa direta (SERT *et al.*, 2011).

A vegetação na área pareceu não afetar de forma significativa a absorção de radionuclídeos pelos biomonitorios, uma vez que as amostras de líquens L1, L4 e L10 apresentaram as maiores concentrações de atividade do polônio e foram amostradas em áreas cobertas por floresta, nas margens do rio Laranjinha e ribeirão das Pedras (Fig. 59). Por outro lado, as amostras L6 e L7 apresentaram rocha como substrato, com ausência de cobertura vegetal, e exibiram os menores teores de polônio, em conjunto com L8, L2 e L3, as espécies frutícolas. Isto pode estar relacionado com a direção preferencial do vento na região, indicada na Fig. 58.

A Tabela 17 apresenta o conteúdo médio de radionuclídeos em musgos e líquens em estudos realizados por pesquisadores de outras regiões.

É possível notar que nas pesquisas em que líquens e musgos foram analisados, os maiores teores dos radionuclídeos estiveram presentes nos musgos (JIA *et al.*, 2005; SERT *et al.*, 2011), assim como verificado na área em estudo.

As espécies de musgos e líquens amostradas em regiões de termelétrica movida a carvão com elevado teor de urânio (UGUR *et al.*, 2004; SERT *et al.*, 2011) apresentaram concentrações médias de Po elevadas e maiores do que as verificadas na área de mineração de carvão e termelétrica em Figueira, porém são concentrações comparáveis e que não variaram em ampla faixa.

Em área de antigo conflito bélico, Jia *et al.* (2005) encontrou concentrações de atividade médias dos isótopos de urânio significativamente menores do que as encontrada em Figueira, porém, para as espécies de líquens, a ordem crescente de maiores concentrações dos isótopos ^{234}U , ^{238}U e ^{235}U foi semelhante em ambas as áreas investigadas.

Tabela 17 – Conteúdo de radionuclídeos em musgos e líquens de acordo com estudos efetuados em outras regiões.

Espécie	Isótopo	Bq.kg ⁻¹ (concentração média de atividade)	Local	Referência
<i>Pleurozium schreberi</i> (musgo)	²¹⁰ Po	318.8	Área de depósito de rejeitos de fosfogesso, Polônia	Boryło <i>et al.</i> (2002)
	²³⁸ U	1.62		
<i>Dicranum scoparium</i> (musgo)	²¹⁰ Po	154.6		
	²³⁸ U	2.06		
Espécies de líquen	²¹⁰ Po	365.00	Termelétrica, Turquia	Ugur <i>et al.</i> (2004)
Espécies de musgo	²¹⁰ Po	620.00		
Espécies de líquen	²³⁸ U	2.56	Sérvia e Montenegro	Jia <i>et al.</i> (2005)
	²³⁵ U	0.30		
	²³⁴ U	2.59		
Espécies de musgo	²³⁸ U	3.64		
	²³⁵ U	0.19		
	²³⁴ U	3.68		
Espécies de musgo	²³⁸ U	43.00	Belgrado, Sérvia	Grdovic <i>et al.</i> (2010)
Espécies de líquen	²¹⁰ Po	400.00	Termelétrica, Turquia	Sert <i>et al.</i> (2011)
Espécies de musgo	²¹⁰ Po	422.57		
<i>Canoparmelia texana</i> (líquen)	²³⁸ U	209.51	Indústria de chumbo, Brasil	Leonardo <i>et al.</i> (2011)
	²³² Th	265.43		

A espécie *Canoparmelia texana* na área de estudo (amostra L11) absorveu teores consideravelmente menores de ²³⁸U e ²³²Th do que em área de indústria de chumbo onde foi amostrada e analisada por Leonardo *et al.* (2011).

Relações radiométricas puderam ser notadas com as razões de atividade entre os carvões, cinzas e os biomonitores. Os valores de ²³⁴U/²³⁸U para as samambaias variaram de 1,27 a 1,75, para os musgos de 0,92 a 1,82 e para os líquens variaram de 0,57 a 1,60, quando desconsidera-se a amostra L1, que apresentou R.A. no valor de 8,89. Estes valores estão de acordo com os valores encontrados para as cinzas (Tabela 7), que variou de 0,94-1,07, o que pode significar que a fonte dos radionuclídeos para as amostras biológicas é o material particulado emitido a partir da queima do carvão na termelétrica. Estes valores estão próximos e levemente mais enriquecidos em ²³⁴U do que os encontrados por Rosamilia *et al.* (2004) em amostras de líquens coletadas na Bósnia-Herzegovina, cujas as relações de atividade ²³⁴U/²³⁸U variou de 0,19 a 1,14.

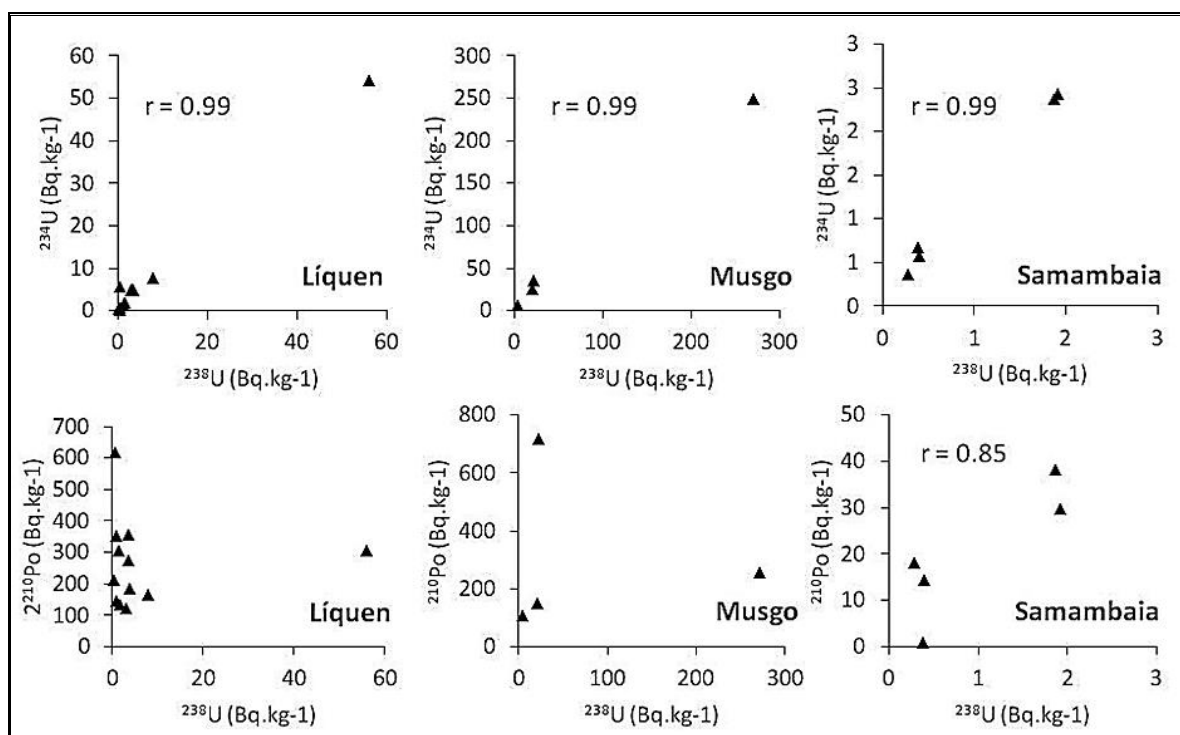
Em líquens amostrados nos montes Urais, R.A. variou de 0,9 a 1,74 (PURVIS *et al.*, 2006). Os valores de R.A. encontrados em musgos por Boryło *et al.* (2012), na Polônia

variou de 0,97 a 1,00, o que indicou que a principal fonte de polônio e urânio na área analisada é a deposição seca via atmosfera. Já os valores médios de R.A. encontrados por Jia *et al.* (2005) em Sérvia e Montenegro foram de 1.00 para os líquens, 1.03 para os musgos e 0,99 para os solos e, segundo os autores, as razões de atividade de radionuclídeos em líquens e musgos podem variar de acordo com a fonte dos elementos e podem ser utilizadas para a identificação de diferentes fontes de lançamento.

A composição natural de R.A. é caracterizada por $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ com valores aproximados de 1,00 e 0,05, respectivamente (JIA *et al.*, 2005). O valor de R.A. esperado para amostras naturais em equilíbrio secular, ou seja, se não houver fracionamento isotópico, é 1. Na área de estudo, uma perturbação devido a atividades antrópicas associada ao ciclo do carvão mineral pode ser verificada, porém, considerando-se que não houve um desvio grande acima ou abaixo de uma unidade na área, com exceção da amostra L1, é provável que a fonte predominante de U na região seja uma combinação de materiais do solo/rocha e emissões de partículas a partir da termelétrica.

A Figura 63 exibe relações entre os isótopos de urânio e polônio em cada grupo de organismo amostrado. Apenas as amostras de samambaia exibiram correlação significativa entre o ^{210}Po e ^{238}U ($r = 0,85$).

Figura 63 – Relações entre ^{238}U , ^{234}U e ^{210}Po para os grupos amostrados.



Estes desequilíbrio entre ^{210}Po e ^{238}U pode indicar e colabora com o fato de que, além do urânio naturalmente presente no material geológico da área, a principal fonte de polônio para os organismos é a atividade humana relacionada com emissão e deposição de material particulado atmosférico a partir da combustão de carvão, que pode conter quantidades elevadas de radionuclídeos, além do decaimento *in situ* do ^{210}Pb e ^{222}Rn , os quais são transportados através das emissões gasosas.

De acordo com Conti *et al.* (2001), para ser considerado um biomonitor, o organismo deve acumular o poluente sem ser morto pelos níveis os quais entra em contato, ter uma ampla distribuição geográfica, ser abundante e representante da área, ser fácil de coletar, ter um alto fator de concentração para o contaminante em estudo, mostrar uma relação simples com a concentração de contaminantes no ambiente circundante e apresentar o mesmo nível de teor de contaminantes do ambiente onde habita.

Baseado nos dados cujos resultados são comparáveis com outros encontrados em outras regiões, é possível afirmar que as amostras e espécies coletadas podem ser utilizadas como biomonitores passivos na área, onde atividades de extração, beneficiamento e queima de carvão mineral se fazem presentes.

A principal vantagem desta técnica é que ela permite a obtenção de informações sobre a acumulação contínua dos elementos radioativos integradas ao longo do tempo que corresponde a vida dos organismos e, com o desenvolvimento de métodos analíticos para extração dos elementos para análise, sua aplicação torna-se mais simples e efetiva.

5.3.2 Biomonitores para a qualidade do solo

Quando se analisa a absorção dos radionuclídeos por vegetais superiores, é possível calcular-se o fator de transferência, F.T., para o sistema solo-planta. Na área, a partir das amostras de soja e trigo coletadas e com os valores das atividades de concentração dos radionuclídeos (Tabela 18), foi possível calcular os valores de F.T., utilizando-se as concentrações de atividade dos radionuclídeos determinadas nas folhas e grãos e a média das concentrações de atividades determinadas nos solos (amostras SS1 e SS2) (Tabela 19).

Tabela 18 – Conteúdo dos radionuclídeos e R.A. para as amostras de soja, trigo e solo.

Amostr a	^{210}Po	^{232}Th	^{230}Th	^{238}U	^{235}U	^{234}U	$\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{254}\text{U}}{^{238}\text{U}}$
FS1	59,24 ± 2,24	1,75 ± 0,09	1,43 ± 0,08	0,67 ± 0,09	0,03 ± 0,02	0,96 ± 0,12	1,45	0,05
GS1	2,96 ± 0,20	0,17 ± 0,03	0,44 ± 0,05	0,04 ± 0,02	0,16 ± 0,04	2,40 ± 0,29	65,91	4,39
FS2	24,80 ± 1,50	0,48 ± 0,07	0,83 ± 0,09	0,26 ± 0,08	0,06 ± 0,02	0,45 ± 0,11	1,76	0,24
GS2	4,00 ± 0,72	0,10 ± 0,06	0,68 ± 0,20	0,12 ± 0,04	0,00 ± 0,01	0,30 ± 0,08	2,44	0,03
FT1	244,69 ± 41,16	0,61 ± 0,27	3,65 ± 0,81	5,66 ± 4,18	-	-	-	-
GT1	9,44 ± 0,54	0,07 ± 0,01	0,34 ± 0,03	0,20 ± 0,04	0,04 ± 0,02	0,30 ± 0,05	1,45	0,02
FT2	24,81 ± 1,40	0,43 ± 0,03	0,68 ± 0,05	0,54 ± 0,22	0,24 ± 0,08	2,33 ± 0,58	4,33	0,44
GT2	7,35 ± 0,39	0,09 ± 0,01	0,43 ± 0,03	0,20 ± 0,04	0,05 ± 0,02	0,07 ± 0,01	0,36	0,24
SS1	70,14 ± 3,68	22,11 ± 1,19	18,15 ± 1,03	22,83 ± 1,27	1,19 ± 0,27	27,40 ± 1,41	1,20	0,05
SS2	81,68 ± 4,11	20,28 ± 1,58	28,25 ± 1,47	40,08 ± 1,79	2,27 ± 0,38	45,05 ± 1,92	1,12	0,06

FS1 e GS1: amostras de folha e grão de soja coletados de uma mesma planta; FS2 e GS2: amostras de folha e grão de soja coletados de uma mesma planta; FT1 e GT1: amostras de folha e grão de trigo coletados em uma mesma planta; FT2 e GT2: amostras de folha e trigo coletados de uma mesma planta.

Tabela 19 – Valores dos fatores de transferência (F.T.) para as amostras de soja e trigo.

Amostra	F.T. (^{210}Po)	F.T. (^{232}Th)	F.T. (^{230}Th)	F.T. (^{238}U)	F.T. (^{235}U)	F.T. (^{234}U)
FS1	0,780	0,082	0,062	0,021	0,018	0,027
GS1	0,039	0,008	0,019	0,001	0,093	0,066
FS2	0,327	0,023	0,036	0,008	0,036	0,012
GS2	0,053	0,005	0,029	0,004	0,002	0,008
FT1	3,223	0,029	0,157	0,180	-	-
GT1	0,124	0,003	0,015	0,006	0,002	0,008
FT2	0,327	0,020	0,029	0,017	0,136	0,064
GT2	0,097	0,004	0,019	0,006	0,027	0,002

O valor de F.T. recomendado no caso do U para grãos de cereais pela IAEA (2010) é de 0,018 e para leguminosas é de 0,038. Para o Th, o valor de F.T. recomendado para grãos de leguminosas é de 6.3×10^{-5} . Estes valores recomendados pela Agência Internacional de Energia Atômica foi ultrapassado na amostra GT2, que apresentou F.T. para o ^{235}U acima do recomendado para grãos de cereais, e para a amostra GS1, que apresentou F.T. para o caso do ^{235}U acima do recomendado para grãos de leguminosas.

Os grãos de soja e trigo apresentaram menores teores de ^{210}Po do que as folhas. Os

grãos de soja também exibiram menores concentrações de atividade de ^{232}Th , ^{230}Th e ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U do que as folhas, com exceção do ^{234}U e ^{235}U nas amostras FS1 e GS1. Da mesma forma, as amostras de trigo apresentaram maiores teores de ^{232}Th , ^{230}Th e ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U nas folhas do que nos grãos.

Shtangeeva *et al.* (2006) encontraram maiores concentrações de U do que Th em amostras de folha de trigo cultivados na Rússia, o mesmo verificado nas amostras coletadas em Figueira, que apresentaram concentrações totais de U maiores que as de Th.

As diferentes unidades de soja e trigo amostradas apresentaram concentrações de atividade distintas dos elementos investigados entre si e entre as espécies. A taxa de acumulação do ^{210}Po , por exemplo, foi em geral maior quando em comparação com os demais isótopos investigados para todos os grupos de amostra. Os demais elementos não apresentaram grandes diferenças nas taxas de acumulação nas folhas e grãos das espécies investigadas.

A Tabela 20 indica os valores médios dos F.T. para as folhas e grãos de trigo e soja analisados.

Tabela 20 – Valores médios dos fatores de transferência (F.T.) para cada parte das amostras de soja e trigo.

<i>Tipo de amostra</i>	<i>F.T. (^{210}Po)</i>	<i>F.T. (^{232}Th)</i>	<i>F.T. (^{230}Th)</i>	<i>F.T. (^{238}U)</i>	<i>F.T. (^{235}U)</i>	<i>F.T. (^{234}U)</i>
Soja (grão)	0,046	0,0065	0,024	0,0025	0,0475	0,037
Soja (folha)	0,5535	0,0525	0,049	0,029	0,027	0,0195
Trigo (grão)	0,1105	0,0035	0,017	0,006	0,029	0,005
Trigo (folha)	1,775	0,0245	0,093	0,0985	0,136	0,064

Al-Masri *et al.* (2008) encontraram os seguintes valores médios de F.T. para as partes aéreas de trigo cultivados na Síria: $^{238}\text{U} = 0,012$ e $^{210}\text{Po} = 0,38$, que correspondem a valores inferiores da ordem de 8 e 5 vezes quando em comparação com os valores médios descritos na Tabela 18.

Pulhani *et al.* (2005) encontraram uma maior porcentagem (54–75%) de ^{238}U , ^{232}Th e ^{226}Ra nas raízes de trigo e uma porcentagem pequena (1–2%) nos grãos. Os valores de F.T. encontrados pelos autores para o ^{238}U nos grãos de trigo variou de 0,001 a 0,0017 nas áreas sem aplicação de fertilizantes e de 0,0004 a 0,0008 nas áreas com aplicação de fertilizantes, ao passo que os valores de F.T. para o ^{232}Th nas áreas sem aplicação de fertilizantes variou de 0,013 a 0,024 e de 0,09 a 0,013 nas áreas com aplicação de

fertilizantes, indicando que o teor de nutrientes do solo pode afetar a taxa de absorção destes radionuclídeos pelas plantas. Estes valores de F.T. para o ^{232}Th estão comparáveis com os encontrados em Figueira para os grãos de soja, contudo, no caso do ^{238}U , os valores encontrados em Figueira estão da ordem de 6 a 100 vezes maior quando em comparação com os valores encontrados por Pulhani *et al.* (2005) nas áreas cultivadas de trigo com aplicação de fertilizante e sem aplicação, respectivamente.

Esta tendência de valores de F.T. mais elevados nas áreas tropicais quando em comparação com as temperadas podem ser explicados pelo fato de que as condições climáticas nas áreas tropicais possibilitam uma maior taxa de lixiviação de elementos e compostos (IAEA, 2010), incluindo a matéria orgânica, a partir dos solos e rochas, o que pode aumentar a biodisponibilidade dos elementos nos solos e, consequentemente, as taxas de absorção dos mesmos pelas plantas.

Mazzili *et al.* (2012) determinaram F.T. para amostras de grãos de soja e solo arenoso com aplicação de fosfogesso produzido no Brasil e encontraram os seguintes valores para o ^{210}Po e ^{232}Th , respectivamente: 0,12 e 0,0022. Para o ^{210}Po , o valor de F.T. encontrado nas amostras coletadas em Figueira foi menor, diferentemente do caso do ^{232}Th .

Na área de estudo, os valores de R.A. estiveram próximos para as folhas de soja e os solos da área, bem como das cinzas. Possivelmente a contribuição de urânio ao solo cultivado da área provém das cinzas que são transportadas via atmosfera a partir da queima do carvão na termelétrica e que se depositam via úmida ou seca na região, o que foi previamente confirmado por Campaner *et al.* (2014).

Como os valores de R.A. não variaram de uma unidade em grandes proporções nos solos e sedimentos, é possível afirmar que a maior contribuição para o conteúdo de urânio na área de estudo é devido ao conteúdo geológico natural deste elemento, com contribuição das atividades relacionadas ao ciclo do carvão. Já o desequilíbrio radioativo foi mais pronunciado no caso das amostras de soja e trigo, que exibiram valores de R.A. que variaram de 0,36 a 65,91, indicando diferentes taxas de absorção para os diferentes isótopos de urânio, em alguns casos acima da taxa de absorção proposta pelos órgãos responsáveis.

6. CONCLUSÕES

Com base nas razões de atividade $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ e na composição química das águas subterrâneas, foi possível verificar que as atividades mineiras na área de estudo promovem um aumento na fase dissolvida de alguns elementos, tais como o ferro e alumínio, que apresentaram concentrações elevadas e anômalas em alguns pontos de monitoramento. O elevado teor de sulfato encontrado nestas amostras e o pH ácido, por vezes abaixo de 3, confirmam que a oxidação de minerais de sulfeto promovem a geração de DAM na área.

Algumas amostras apresentaram concentrações de atividade de ^{238}U e ^{234}U acima do valor de referência proposto pela Organização Mundial de Saúde, o que indica que as águas subterrâneas do local não são apropriadas para o consumo humano. Esta condição foi verificada principalmente nas áreas a jusante das pilhas de rejeitos.

A concentração dos elementos radioativos naturais é afetada pela precipitação pluviométrica, provavelmente devido ao aumento na taxa de dissolução e lixiviação de minerais durante a estação chuvosa. A infiltração de efluentes ácidos ocorre no aquífero e modifica a composição química e conteúdo de radionuclídeos nas águas, o que foi verificado no mês seco como os valores $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ que variaram entre 1,05 e 1,82 (exceto para P1, com $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 2,82$), próximos aos encontrados para os efluentes (1,08 e 1,59). As concentrações de ^{222}Rn nos efluentes aumentam com a acidificação da água e com a pluviosidade, possivelmente devido à lixiviação do ^{226}Ra e ^{238}U em taxas mais elevadas.

Os efeitos da descarga de efluentes sobre a composição (radio)química das águas também puderam ser observados nas águas superficiais nas amostras do rio Laranjinha, que abastece o município, e do ribeirão das Pedras, seu afluente, principalmente durante a estação chuvosa no rio Laranjinha, que apresentou um menor valor de pH a jusante da mina além de maiores concentrações de SS. O ^{222}Rn apresentou menores concentrações no período chuvoso nas águas dos rios, o que pode ser explicado pela sua maior diluição. O ^{234}U e ^{238}U nestes cursos de água apresentaram comportamento oposto, tendo seus valores de concentração de atividade mais elevados na estação chuvosa.

Ainda para as águas superficiais, as concentrações de atividade do U e Ra variaram em faixas estreitas, sugerindo não haver grandes variações nas condições de equilíbrio radioativo e químico dos rios investigados. Porém, um comportamento diferente no desequilíbrio radioativo foi verificado entre os meses de amostragem, possivelmente relacionados com uma contribuição diferente da descarga de efluentes para os rios e/ou

uma taxa de precipitação mais elevada, carregando via deposição úmida cinzas volantes da usina termelétrica durante o mês chuvoso.

Para a avaliação da qualidade das águas, a CE pode ser utilizada como um parâmetro indicador, sendo de fácil leitura em campo e que pode fornecer uma informação inicial sobre a qualidade da água em um curso de água afetado por DAM. Da mesma forma, o Na e SO_4^{-2} possuem potencial como indicadores de qualidade para as águas superficiais e subterrâneas na cidade de Figueira. Para obter resultados mais precisos, recomenda-se o monitoramento dos parâmetros químicos e físico-químicos das águas em mais de um ciclo hidrológico, a fim de permitir maior controle sobre as variáveis envolvidas.

Nos solos, foi verificado que os maiores valores de K e U encontram-se nas áreas de maior influência da DAM, ou seja, os pontos em que os efluentes ácidos são gerados. A amostra de cinzas de carvão coletada após acondicionamento em uma pilha de rejeito próximo ao distrito urbano de Figueira apresentou concentrações de K, U e Th enriquecidas em 5, 6 e 7 vezes, respectivamente, quando em comparação com a amostra de carvão, atuando como um grande responsável pelo teor dos radionuclídeos nos solos superficiais, verificado por meio dos valores de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Para a avaliação dos danos ambientais à biota causados por atividades de mineração de carvão e de operação de termelétrica, os resultados obtidos por meio do biomonitoramento, comparáveis com outros encontrados em outras regiões, afirmou a eficácia dos líquens e musgos como biomonitores da qualidade do ar. Destes organismos, os musgos foram mais sensíveis por acumularem maiores taxas de radionuclídeos.

Em relação à absorção dos radionuclídeos pelas amostras de vegetais, pôde-se confirmar que uma mesma cultura agrícola pode absorver elementos em taxas distintas prevalecendo-se as mesmas condições climáticas, inclusive em uma mesma área de cultivo, uma vez que são vários os fatores químicos, físicos e biológicos que controlam a absorção dos radionuclídeos pelas plantas. De forma semelhante, diferentes isótopos de um mesmo elemento químico apresentam taxas de absorção distintas pelas diferentes espécies.

Uma perturbação no equilíbrio radioativo pode ser verificado na área de estudo devido às atividades antrópicas associada ao ciclo do carvão mineral, porém, considerando-se que não houve um desvio grande acima ou abaixo de uma unidade do valor de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nas amostras de líquens e musgos coletadas na área, é provável que a fonte predominante de U na região seja uma combinação de materiais do solo/rocha e emissões de partículas da termelétrica.

Como a maioria das pesquisas que estudaram a transferência de radionuclídeos do solo para plantas em áreas de clima temperado e semi-temperado, a comparação dos resultados torna-se limitada e, como recomendação futura, sugere-se uma investigação sobre os fatores que interferem na absorção de elementos radioativos por plantas no país, tais como a concentração de nutrientes no solo, variações climáticas, valor de fundo dos elementos nos diferentes tipos de solos do Brasil em áreas de cultivo agrícola, particularmente aquelas afetadas por atividades industriais e em especial nas culturas de maior porte, responsáveis pelas maiores produções e consumo da população. Dessa forma, será possível prever os níveis aos quais a população consumidora destes alimentos está exposta e elucidar sobre melhores alternativas e medidas técnicas e legais para o controle da poluição associada com estes elementos.

A geração e transporte de efluentes ácidos a partir dos rejeitos na mina de carvão para águas naturais e solos na área investigada remete à importância do monitoramento da qualidade química das águas, solos e sedimentos como parte fundamental do planejamento ambiental da atividade mineira. Ademais, na área investigada, o transporte dos radionuclídeos verificado a partir das análises reflete a necessidade do monitoramento da concentração de suas atividades nas águas naturais e solos cultivados, devido aos riscos que a radioatividade pode representar para a saúde humana.

Apesar de material calcário ser adicionado aos rejeitos para controlar a acidez da água e evitar a geração de drenagem ácida, os rejeitos depositados na área, especialmente em lugares próximos a pontos de recarga do aquífero, servem como ponto de partida para a geração de efluentes ácidos e para a contaminação da água em níveis pronunciados. Dessa forma, a extensão da geração da DAM e a alcalinidade necessária para o seu tratamento e controle precisam ser melhores investigados a fim de permitir um controle mais efetivo sobre os danos ambientais.

Considerando-se a atual pressão mundial para o desenvolvimento de tecnologias menos agressivas e de processos menos destrutivos do ambiente, é primordial a aplicação de maiores investimentos na recuperação de áreas impactadas e no tratamento dos resíduos e efluentes em plantas de mineração, em particular naquelas cuja geração de DAM é possível, a fim de que sejam aprimoradas as medidas de recuperação ambiental.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). *Atlas de energia elétrica do Brasil*, 3. ed. – Brasília: Aneel, 2008. 236 p.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). *A Situação da Produção de Carvão Mineral no Estado do Paraná em Relação a Nota Técnica 034/2011*. Brasília: Aneel, 2011. 9 p.
- ALIRZAYEVA, E. G., SHIRVANI, T. S., YAZICI, M. A., ALVERDIYEVA, S., M., SHUKUROV, E. S., OZTURK, L., ALI-ZADE, V. M., CAKMAK, I. Heavy metal accumulation in *Artemisia* and foliaceous lichen species from the Azerbaijan flora. *Forest snow and landscape research.*, v. 80, n. 3, p. 339-348, 2006.
- ALENCAR, M. M. *Determinação de isótopos de urânio e tório em amostras de líquens Canoparmelia texana*. 2008. 59 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Espaciais e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- AL-HASHIMI, A.; EVANS, G. J.; COX, B. Aspects of the permanent storage of uranium tailings. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 88, p. 83-92, 1996.
- AL-MASRI, M.S.; AL-AKEL, B.; NASHAWANI, A.; AMIN, Y.; KHALIFA, K.H.; AL-AIN, F. Transfer of ⁴⁰K, ²³⁸U, ²¹⁰Pb, and ²¹⁰Po from soil to plant in various locations in south of Syria. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 99, p. 322-331, 2008
- ALVES, E.S.; GIUSTI, P.M; DOMINGOS, M.; SALDIVA, P.H.N.; GUIMARÃES, E.T.; LOBO, D.J.A. Estudo anatômico foliar do clone híbrido de *Tradescantia*: alterações decorrentes da poluição aérea urbana. *Rev Bras Bot*, v. 24, p. 561-566, 2001.
- ANTONIO, M. A.; REBELO, A. M. A.; BITTENCOURT, A. V. L.; MANTOVANI, L. E. Modelos de exalação de radônio em paisagens tropicais úmidas sobre granito. *Boletim Paranaense de Geociências*, n. 52, p. 61-76, 2003.
- ARBUZOV, S. I.; MASLOV, S. G.; VOLOSTNOV, A. V.; ARKHIPOV; V. S. Modes of Occurrence of Uranium and Thorium in Coals and Pe of Northern Asia. *Solid Fuel Chemistry*, v. 46, n. 1, p 52–66, 2012.
- ARNOLD, T.; ZORN, T.; ZÄNKER, H.; BERNHARD, G.; NITSCHKE, H. Sorption of U(VI) onto phyllite. *Chemical geology*, v. 151, p. 129-141, 1998.
- ARNOLD, T.; BAUMANN, N.; BARSCH, E. K, BROCKMANN, S.; ZIMMERMANN, U.; WEIS, U. S. Identification of the uranium speciation in an underground acid mine drainage environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 75, p. 2200–2212, 2011.
- ASIKAINEN, M. State of disequilibrium between ²³⁸U, ²³⁴U, ²²⁶Ra dn ²²²Rn in groundwater from bedrock. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 45, p. 201-206, 1981.
- BACHMAF, S. e MERKEL, B. J. Sorption of uranium(VI) at the clay mineral–water interface. *Environmental Earth Science*, v. 63, p. 925–934, 2011.

- BAIK, M. H.; HYUN, S. P.; HAHN, P. S. Surface and bulk sorption of uranium(VI) onto granite rock. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 256, n. 1, p. 11–18, 2003.
- BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- BALOGUN, F. A.; MOKOBIA, C. E.; FASASI, M. K.; OGUNDARE, F. O. Natural radioactivity associated with bituminous coal mining in Nigeria. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. 505, p. 444–448, 2003.
- BAO, Y., JU, Y., LI, B., SUN, Y. Migration of trace elements from basalt substrate to co-located vegetation (lichens and mosses) at the Wudalianchi volcanos, Northeast China. *Journal of Asian Earth Sciences* 118, p. 95–100, 2016
- BARGAGLI, R.; BROWNRON, D.H., NELLI, L. Metal biomonitoring with mosses: procedures for correcting for soil contamination. *Environmental Pollution*, v. 89, p. 169 – 175, 1995.
- BAXTER, M. S. *Environmental radioactivity: a perspective on industrial contributions*. IAEA Bulletin, v. 35, n. 2, p. 33–38, 1993.
- BECKETT, P. J.; BOILEAU, L. J. R.; PADOVAN, D.; RICHARDSON, D. H. S. Lichens and mosses as monitors of industrial activity associated with uranium mining in northern Ontario, Canadá – Part 2: distance dependent uranium and lead accumulations patterns. *Environmental Pollution*, v. 4, p. 91-107, 1982.
- BELIVERMIS, M. e ÇOTUK, Y. Radioactivity measurements in moss (*Hypnum cupressiforme*) and lichen (*Cladonia rangiformis*) samples collected from Marmara region of Turkey. *J. Environ. Radioactivity*, v. 101, p. 945-951, 2010.
- BERG, T.; ROYSET, O.; STEINNES, E. Moss (*Hylocomium splendens*) used as biomonitor of atmospheric trace element deposition: estimation of uptake efficiencies. *Atmospheric Environment*, v. 29, n. 3, p. 353–360, 1995.
- BERGHORN, G. H. e HUNZEKER, G. R. Passive Treatment Alternatives for Remediating Abandoned Mine Drainage. *Remediation Journal*, v. 11, n. 3, p. 111–127, 2001.
- BLAZROV, L. G. Radionuclide content in lichen thallus in the forests adjacent to the Chernobyl atomic power plant. *The Science of the Total Environment*, v.157, p. 25–28, 1994.
- BIZZI, L. A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R. M. ; GONÇALVES, J. H. (Editores). *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil: texto, mapas e SIG*. Brasília: CPRM, 2003. 674 p.
- BOCARDI, L. B.; ROSTIROLLA, S. P.; DEGUCHI, M. G. F.; MANCINI, F. História de soterramento e diagênese em arenitos do Grupo Itararé - implicações na qualidade de reservatórios. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 38, p. 207-216, 2008.
- BONOTTO, D. M. *Aplicações hidrogeoquímicas dos isótopos naturais das séries do $U(4n + 2)$ e $Th(4n)$ no Morro do Ferro, Poços de Caldas (MG)*. 1986. 377 f. Tese (Doutorado em Geofísica). Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.
- BONOTTO, D. M. *Comportamento hidrogeoquímico do ^{222}Rn e isótopos de urânio ^{238}U e ^{234}U sob condições controladas de laboratório e em sistemas naturais*. 1996. Tese

- (Livre Docência). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 1996.
- BONOTTO, D. M. *Radioatividade nas águas: da Inglaterra ao Guarani*. São Paulo: Editora Unesp, 2004. 251 p.
- BONOTTO, D.M.. Hydro(radio)chemical relationships in the giant Guarani aquifer, Brazil. *Journal of Hydrology*, v. 323, p. 353–386, 2006
- BONOTTO, D.M.. Natural radionuclides in major aquifer systems of the Paraná sedimentary basin, Brazil. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 69, p. 1572-1584, 2011.
- BORYŁO, A.; NOWICKI, W.; OLSZEWSKI, G.; SKWARZEC, B. Polonium (^{210}Po), uranium (^{234}U , ^{238}U) isotopes and trace metals in mosses from Sobieszewo Island, northern Poland. *Journal of Environmental Science and Health*, v. 47, 1831–1842, 2012.
- BOWEN, R. *Isotopes in the earth science*. New York: Elsevier Science Publishing, 1988. 647 p.
- BRASIL. Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). *Resolução nº 12, de 1988*. Diretrizes Básicas de Radioproteção. Diário Oficial da União, Brasília: Comissão Nacional de Energia Nuclear, 1988. 121 p.
- BRASIL. Ministério da Saúde (MS). *Portaria nº 36, de 1990*. Aprova normas e o padrão de Potabilidade da Água destinada ao consumo humano. Brasília: Ministério da Saúde, 1990.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). *Resolução nº 357/05*. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Brasília: SEMA, 2005a.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). *Projeto de Conservação e Utilização Sustentável da Diversidade Biológica Brasileira (PROBIO)*. Mapa de uso do solo do Estado do Paraná. Escala de 1:250.000. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2005b.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME). *Plano Nacional de Energia - 2030*. Brasília: MME, 2007. 322 p.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). *Resolução nº 430/11*. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília: SEMA, 2011.
- BRASIL. Ministério da Saúde (MS). *Portaria nº 2914, de 2011*. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Ministério da Saúde, 2011.
- CAMPANER, V. P. e SILVA, W. L. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. *Quim. Nova*, v. 32, n. 1, p. 146-152, 2009.
- CAMPANER, V. P. *Dispersão geoquímica elementar e isotópica na atmosfera e no solo em área com atividade minerária e termoelétrica a carvão*. 2013. 142 f. Tese (Doutorado em Geociências). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

- CAMPANER, V.P.; LUIZ-SILVA, W.; MACHADO, W. Geochemistry of acid mine drainage from a coal mining area and processes controlling metal attenuation in stream waters, southern Brazil. *An. Acad. Bras. Ciênc.*, v. 86, p. 539-554, 2014.
- CASACUBERTA, N.; LEHRITANI, M.; MANTERO, J.; MASQUE, P.; GARCIA-ORELLANA, J.; GARCIA-TENORIO, R. Determination of U and Th α -emitters in NORM samples through extraction chromatography by using new and recycled UTEVA resins. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 70, n. 4, p. 568–573, 2012.
- CHEN, T. J.; SANTOS, P. S.; FERREIRA, H. C.; ZANDONADI, A. R.; CALIL, S. F.; CAMPOS, L. V. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions e da Área Específica de Algumas Argilas e Caulins Cerâmicos Brasileiros Pelo Azul de Metileno e Sua Correlação com Algumas Propriedades Tecnológicas, *Cerâmica*, v. 20, n. 79, p. 305-327, 1974.
- CONCEIÇÃO, F. T. e BONOTTO, D. M. . Transferência de metais pesados, flúor e radionuclídeos para solos agrícolas na bacia do Rio Corumbataí (SP). *Geociências*, São Paulo, v. 24, p. 67-76, 2005.
- CONTI, M. E. e CECCHETTI, G. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review. *Environmental Pollution*, v.114, p. 471-492, 2001.
- COWART, J. B. e OSMOND, J. K. *Uranium isotopes in groundwater: prospecting technique*. Colorado: USDE, 1980. 112 p.
- COWART, J.B. e OSMOND, J.K.. ^{234}U and ^{238}U in the carrizo sandstone aquifer of South Texas. In: *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*, vol. II. p. 131-149, IAEA, 1974.
- DELFANTI, R.; PAPUCCI, C.; BENCO, C. Mosses as indicators of radioactivity deposition around a coal-fired power station. *The Science of the Total Environment*, v. 227, p. 49 – 56, 1999.
- DEPO, F. S.; POZEBON, D.; KALKREUTH, W. D. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. *International Journal of Coal Geology*, v. 76, p. 227–236, 2008.
- DI LELLA, L. A.; FRATI, L.; LOPPI, S.; PROTANO, G.; RICCOBONO, F. Lichens as biomonitors of uranium and other trace elements in an area of Kosovo heavily shelled with depleted uranium rounds. *Atmospheric Environment*, v. 37, p. 5445–5449, 2003.
- DOI, K.; HIRONO, S.; SAKAMAKI, Y. Uranium mineralization by groundwater in sedimentary rocks, Japan. *Economic Geology*, v. 70, p. 628-646, 1975.
- DUARTE, C. R. *Relações radiométricas e isotópicas na área do Projeto Rio Preto (GO)*. 1997. 119 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Regional). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1997.
- EHLKEN, S. e KIRCHNER, G. Environmental processes affecting plant root uptake of radioactive trace elements and variability of transfer factor data: a review. *J. Environ. Radioactivity*, v. 58, p. 97–112, 2002.
- EMIRHAN, M. E. e OZBEN, C. S. Assessment of radiological risk factors in the Zonguldak coal mines, Turkey. *J. Radiol. Prot.*, v. 29, p. 527–534, 2009.

- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). *Manual de métodos de análises de solo*. 2.ed. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1997. 212p.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). *Balanco Energético Nacional - 2013*. Rio de Janeiro: EPE, 2013.
- FAURE, G. *Principles of Isotope Geology*, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, 1986. 589 p.
- FERNANDES, H. M.; PIRES DO RIO, M. A.; VEIGA, L. H. S.; AMARAL, E. C. S. Environmental radiological problems associated to non-uranium mining and milling industries. In: *4º Encontro Brasileiro sobre Aplicações Nucleares*, Poços de Caldas, 1997.
- FERNANDEZ, J.A.; REY, A.; CARBALLEIRA, A. An extended study of heavy metal deposition in Galicia (NW Spain) based on moss analysis. *Science of the Total Environment*, v. 254, p. 31–44, 2000.
- FERRONSKY, V. I.; POLYAKOV, V. A.; FERRONSKY, S. V. *Environmental isotopes in the hydrosphere*. New York: John Wiley e Sons, 1982. 466 p.
- FIGUEIRA, R.; SERGIO, C.; SOUSA, A. J.. Distribution of trace metals in moss biomonitors and assessment of contamination sources in Portugal. *Environmental Pollution*, v. 118, p. 153 – 163, 2002.
- FLUES, M e FORNARO, P. H. A. Avaliação da influência da operação da termoeletrica a carvão na concentração dos metais e As no solo de Figueira, PR, Brasil. *Quim. Nova*, v. 26, n. 4, p. 479-483, 2003.
- FLUES, M.; CAMARGO, I. M. C.; SILVA, P. S. C.; MAZZILLI, B. P. Radioactivity of coal and ashes from Figueira coal power plant in Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 270, n. 3, p. 597–602, 2006.
- FRANCIS, A. J. Microbial dissolution and stabilization of toxic metals and radionuclides in mixed wastes. *Experientia*, v. 46, p. 840-851, 1990.
- FUNGARO, D. A. e IZIDORO, J. C. Remediação da drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Quim. Nova*, v. 29, n. 4, p. 735-740, 2006.
- GARCIA-TENORIO, R.; LEON, M. G.; PIAZZA, C. M. G. Preparación de Muestras de Actínidos y Ra para Espectrometría Alfa Por el Método de Electrodeposición. In: *Anales de física, Aplicaciones, métodos e instrumentos*, 1986. p. 238-244
- GELDENHUIS, S. e BELL, F.G. Acid mine drainage at a coal mine in the eastern Transvaal, South Africa. *Environmental Geology*, v. 34, p. 234-242, 1988.
- GENITRON. Alpha Guard PQ2000/MC50 - *Multiparameter Radon Monitor*. Frankfurt: Genitron Instruments, 2000.
- GENONI, P.; PARCO, V.; SANTAGOSTINO, A. Metal biomonitoring with mosses in the surroundings of an oil-fired power plant in Italy. *Chemosphere*, v. 41, p. 729–733, 2000.
- GERASIMOVSKI, V. I. Characteristic features of the mineralogy of uranium. *The Soviet Journal of Atomic Energy*, v.7, p. 570-577, 1960.

- GIBLIN, A. M.; BATTS, B. D.; SWAINE, D. J. Laboratory simulation studies of uranium mobility in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 45, p. 699-709, 1981.
- GODOY, J. e GODOY, M.. Natural radioactivity in Brazilian groundwater. *Environmental Radioactivity*, v. 85, p. 71-83, 2006.
- GOLUBEV, A. V.; GOLUBEVA, V. N.; KRILOV, N. G.; KUSNETSOVA, V. F.; MAVRIN, S. V.; ALEINIKOV, A. YU.; HOPPE, W. G.; SURANO, K. A. On monitoring anthropogenic airborne uranium concentrations and $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic ratio by lichen – bioindicator technic. *J. Environ. Radioactivity*, v. 84, p. 333-342, 2005.
- GOMES, F. V. M. *Aplicação dos isótopos de urânio como traçadores de água subterrânea do Bambuí - BA*. Salvador, 1978. 69 p. Dissertação (Mestrado em Geofísica) – Universidade Federal da Bahia, 1978.
- GOMES, A. J. P.; FERREIRA, J. A. F.; ALBUQUERQUE, L. F. F.; SÜFFERT, T. Carvão fóssil no Brasil. *Revista do Instituto de Estudos Avançados da USP*, São Paulo, v. 33, p. 89-106, 1998.
- GRANDSTAFF, D. E. A Kinetic study of the Dissolution of Uraninite. *Economic Geology*, v. 71, p. 1493-1506, 1976.
- GRAY, N.F., Field assessment of acid mine drainage contamination in surface and ground water. *Environmental Geology*, v. 27, p. 358-361, 1996,
- GRDOVIĆ, S.; VITOROVIĆ, G.; MITROVIĆ, B.; ANDRIĆ, V.; PETRUJKIĆ, B.; OBRADOVIĆ, M. Natural and anthropogenic radioactivity in the environment of mountain region of Serbia. *Arch. Biol. Sci., Belgrade*, v. 62, n. 2, p. 301-307, 2010.
- HACH. *Water Analysis Handbook*. Colorado: Ed. Hach Company, 1992.
- HAKAMA, O.K.; CHOUKRI, A.; REYSS, J.L.; LFERD, M. Determination and comparison of uranium and radium isotopes activities and activity ratios in samples from some natural water sources in Morocco. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 57, p. 175–189, 2001.
- HAMINE, M. L. *Determinación de Isótopos de Uranio y Torio en muestras ambientales por Espectrometría Alfa: Solución de problemas metodológicos y aplicaciones medioambientales*. 2012. 269 f. Tese (Doutorado em Física). Departamento de Física Atômica, Nuclear e Molecular, Universidade de Sevilha, Sevilha, 2012.
- HEINRICH, G.; OSWALD, K., M; ULLER, H.J.. Lichens as monitors of radiocesium and radiostrontium in Austria. *J. Environ. Radioactivity*, v. 45, p. 13–27, 1999.
- HO, C. H. e MILLER, N. H. Effect of Humic Acid on Uranium Uptake by Hematite Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 106, n. 2, 1985.
- HU, M. Z. C.; NORMAN, J. M.; FAISON, N. B.; REEVES, M. Biosorption of uranium by *Pseudomonas aeruginosa* strain CSU: characterization and comparison studies. *Biotechnol. Bioeng.*, v. 51, p. 237–247, 1996.
- HUSSAIN, N. e KRISHNASWAMI, S. U-238 series radioactive disequilibrium in groundwaters: Implications to the origin of excess U-238 and fate of reactive pollutants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 44, p. 1287–1291, 1980.

- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). *Censo Agropecuário 2006: Resultados Preliminares*. Rio de Janeiro, 2006. 146 p.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). *Censo Demográfico 2010*. Disponível em: <<http://www.censo2010.ibge.gov.br>>. Acesso em 15 de julho de 2015.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). *Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments*. Vienna: IAEA, 2010. 194 p.
- IRITANI, M. A. e EZAKI, S. *As águas subterrâneas do Estado de São Paulo*. São Paulo: Secretaria do Estado de Meio Ambiente, 2008. 104 p.
- ISLAMOVIĆ, S; RADOVIĆ-RAJEVIĆ, G; ZOVKO, E. Determination of Radionuclide Activity of U-238 in Wheat using Gamma Spectrometric. *Method Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina*, v.39, p. 11-14, 2012.
- IVANOVICH, M. e HARMON, R. S. *Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences*. Oxford: Clarendon Press, 1992. 909 p.
- JAMET, P.; HOOKER, P. J.; SCHMITT, J. M.; LEDOUX, E.; ORRES, P. E. D. Hydrogeochemical modelling of an active system of uranium fixation by organic soils and sediments (Needle's Eye, Scotland). *Mineralium Deposita*, v. 28, p. 66–76, 1993.
- JERAN, Z. e JACIMOVIC, R. The Use of lichens and mosses to monitor trace element and radionuclide pollution in Slovenia. *Radionuclides and Heavy Metals in Environment*, v. 5, p. 171-178, 2001.
- JERDEN, J. L. e SINHA, A. K. Geochemical coupling of uranium and phosphorus in overlying an unmined uranium deposit: Coles Hill, Virginia. *J. Geochem. Explor.*, v. 91, p. 56–70, 2006.
- JIA, M. B.; SANSONE, U.; ROSAMILIA, S.; GAUDINO, S. Concentration and characteristics of depleted uranium in water, air and biological samples collected in Serbia and Montenegro Guogang. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 63, p. 381–399, 2005.
- JIA, G. e TORRI, G. Determination of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in soil or rock samples containing refractory matrices *Applied Radiation and Isotopes*, v. 65 p. 1–8, 2007.
- JIA, G.; TORRI, G.; MAGRO, L. Concentrations of ²³⁸U, ²³⁴U, ²³⁵U, ²³²Th, ²³⁰Th, ²²⁸Th, ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²²⁴Ra, ²¹⁰Po, ²¹⁰Pb and ²¹²Pb in drinking water in Italy: reconciling safety standards based on measurements of gross a and b. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 100, p. 941-949, 2009.
- KACHENKO, A., SINGH, B.. Heavy metals contamination of home grown vegetables near smelters in NSW. In: *3rd Australian New Zealand Soils Conference*, University of Sydney, Australia, 2004.
- KAFFER, M.I., MARTINS, S.M.A., ALVES, C., PEREIRA, V.C., FACHEL, J., VARGAS, V.M.F. Corticolous lichens as environmental indicators in urban areas in southern Brazil. *Ecological Indicators* 11, p. 1319–1332, 2011.
- KAFFER, M.I., LEMOS, A.T., APEL, M.A., ROCHA, J.V., MARTINS, S.M.A., VARGAS, V.M.F. Use of bioindicators to evaluate air quality and

- genotoxic compounds in an urban environment in Southern Brazil. *Environmental Pollution* 163, p. 24–31, 2012.
- KALIN, M.; WHEELER, W. N.; MEINRATH, G. The removal of uranium from mining waste water using algal/microbial biomass. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 78, p. 151–177, 2005.
- KIRCHNER, G. e DAILLANT, O. The potential of lichens as long-term biomonitors of natural and artificial radionuclides. *Environmental Pollution*, v. 120, p. 145–150, 2002.
- KRAUSKOPF, K. B. *Introduction to geochemistry*, 2 ed. New York: McGraw-Hill, 1979. 617 p.
- KREBS, A. S. J. e ALEXANDRE, N. Z. Situação atual dos recursos hídricos da bacia carbonífera, face às atividades de lavra, beneficiamento e uso do carvão mineral e de outras atividades antrópicas. In: *IX Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, Bahia, 1998. p. 60-65.
- KÜSEL, K. Microbial cycling of iron and sulfur in acid coal mining lake sediments. *Air, and Soil Pollution*, v. 3, p. 67–90, 2003.
- BACHMAF LA, J. C. Natural radionuclides in groundwaters. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 156, n. 2, p. 235-242, 1992.
- LANDA, E. R. Mobilization of radionuclides from uranium mill tailings and related waste materials in anaerobic environments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 255, n. 3, p. 559–563, 2003.
- LANGMUIR, D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 42, p. 547–69, 1978.
- LAURIA, C. D.; SACHI, I. A.; PEREIRA, J. C.; ZEHAHO, R. Determination of Cesium-137 soil-to-plant concentration ratios for vegetables in Goiania city, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 182, n. 1, p. 91-96, 1994.
- LEE, M. H.; CHOI, G. S.; CHO, Y. H.; LEE, C. W.; SHIN, H. S. Concentrations and activity ratios of uranium isotopes in the groundwater of the Okchum Belt in Korea. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 55, p. 105-116, 2001.
- LEONARDO, L.; MAZZILLI, B. P.; DAMATTO, S. R.; SAIKI, M.; BARROS DE OLIVEIRA, S. M. Assessment of atmospheric pollution in the vicinity of a tin and lead industry using lichen species *Canoparmelia texana*. *J. Environ. Radioactivity*, v. 102, p. 906-910, 2011.
- LEONARDO, L.; DAMATTO, S. R.; GIOS, B. R.; MAZZILLI, B. P. Lichen species *Canoparmelia texana* as bioindicator of environmental impact from the phosphate fertilizer industry of São Paulo, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 299, p. 1.935-1.941, 2013.
- LICHT, O. A. B. *Atlas geoquímico do Paraná*. Curitiba: Mineropar, 2001. 80 p.
- LOPPI, S.; GIOMARELLI, B.; BARGAGLI, R. Lichens and mosses as biomonitors of trace elements in a geothermal area (Mt. Amiata, central Italy). *Cryptogamie. Mycologie.*, v. 20, n. 2, p.119–126, 1999.

- LOPPI, S.; RICCOBONO, F.; ZHANG, Z. H.; SAVIC, S.; IVANOVD, D.; PIRINTSOSE, S. A. Lichens as biomonitors of uranium in the Balkan area. *Environ. Pollution*, v. 125, p. 277–280, 2003.
- LUO, S.; THE-LUNG, K.; ROBACK, R.; MURREL, M.; MCLING, T. In-situ radionuclide transport and preferential groundwater flows at INEEL (Idaho): Decay-series disequilibrium studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, n. 5, p. 867–881, 2000.
- MACHADO, F. B.; NARDY, A. J. R.; ROCHA JÚNIOR, E. R. V.; MARQUES, L. S.; OLIVEIRA, M. A. F. Geologia e litogeoquímica da Formação Serra Geral nos estados de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul. *Geociênc.*, v. 28, n. 4, p. 523-540 2009.
- MARKERT, B. Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 21, p. 77–82, 2007.
- MARTINS, S. M. A.; KÄFFER, M. I.; LEMOS, A. Liquefactions como bioindicadores da qualidade do ar numa área de termoeletrônica, Rio Grande do Sul, Brasil, *Hoehnea*, v. 35, n. 3, p. 425-433, 2008.
- MAZZILLI, B. P.; SAUEIA, C. H. R.; JACOMINO, V. M. F.; MELLO, J. W. V. Natural radionuclides and metals intake into soya, corn and lettuce grown on soil amended with phosphogipsita. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 92, p. 1574-1586, 2012.
- MEDEIROS, R. A.; THOMAZ FILHO, A. Fácies e ambientes deposicionais da Formação Rio Bonito. In: *XXVII Congresso Brasileiro de Geologia*, São Paulo, 1973, v. 3, p. 3 – 12.
- MELLO, J. W. V.; DUARTE, H. A.; LADEIRA, A. C. Q. Origem e Controle do Fenômeno Drenagem Ácida de Mina. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, n. 8, p. 24-29, 2014.
- MILANI, E. J. *Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozoica do Gondwana Sul-Occidental*. 1997. 225 fl. Tese (Doutorado), Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.
- MILANI, E. J.; MELO, J. H. G.; SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, A. B. *Bacia do Paraná*. Rio de Janeiro: Boletim Geociências da Petrobrás, v. 15, n. 2, p. 265-287, 2007.
- MINERAIS DO PARANÁ (MINEROPAR). *Diagnóstico preliminar dos impactos ambientais da mineração no Paraná*. Curitiba, 2001. 207 p.
- MKANDAWIRE, M. Biogeochemical behaviour and bioremediation of uranium in waters of abandoned mines. *Environ Sci Pollut Res*, v. 20, p. 7740–7767, 2013.
- MOORE, G. W. Extraction of uranium from aqueous solution by coal and some other material. *Economic Geology*, v. 49, p. 652-658, 1954.
- MORRONE, N. e DAEMON, R. F. *Jazida de Urânio de Figueira, Paraná*. In: *Principais Depósitos Minerais do Brasil*, v.1. Recursos minerais energéticos. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 1985. p. 133-142.

- MUDD, G. M. Radon sources and impacts: a review of mining and non-mining issues. *Rev Environ Sci. Biotechnol.*, v. 7, p. 325–353, 2008.
- NIFONTOVA, M. Radionuclides in the moss-lichen cover of tundra communities in the Yamal Peninsula. *Science of the Total Environment*, v. 160, p. 749–752, 1995.
- OLIVEIRA, I. J. C. *Medida da atividade do ^{222}Rn em águas subterrâneas extraídas de dois poços perfurados em rochas metamórficas do Complexo Amparo, município de Amparo, SP*. 2008. 78 f. Dissertação (Mestrado em Geofísica). Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, 2008.
- PAPASTEFANOU, C.; MANOLOPOULOU, M.; SAWIDIS, T. Lichens and Mosses: Biological Monitors of Radioactive Fallout from the Chernobyl Reactor Accident. *J. Environ. Radioactivity*, v. 9, p. 190-207, 1989.
- PARAB, H.; JOSHI, S.; SHENOY, N.; VERMA, R.; LALI, A.; SUDERSANAN, M. Uranium removal from aqueous solution by coir pith: equilibrium and kinetic studies. *Bioresource Technology*, v. 96, p. 1241–1248, 2005.
- PAULO, J. M. *Desenvolvimento de metodologia analítica do ^{222}Rn como traçador de partição na recuperação secundária do petróleo*. 2006. 97 f. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais). Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2006.
- PIPER, A.M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Transactions, American Geophysical Union*, v. 25, 1994.
- PRIKRYL, J. D.; JAIN, A.; TURNER, D. R.; PABALAN, R. T. Uranium(VI) sorption behavior on silicate mineral mixtures. *J. Contam. Hydrol.*, v. 47, p. 241–253, 2001.
- PULHANI, V.A.; DAFAUTI, S.; HEGDE, A.G.; SHARMA, R.M.; MISHRA, U.C. Uptake and distribution of natural radioactivity in wheat plants from soil. *J. Environ. Radioactivity*, v. 79, p. 331–346, 2005.
- PURVIS, O.W., LONGDEN, J., SHAW, G., CHIMONIDES, P.D.J., JEFFRIES, T.E., JONES, G.C., MIKHAILOVA, I.N., WILLIAMSON, B.J.. Biogeochemical signatures in the lichen *Hypogymnia physodes* in the mid Urals. *Journal of Environmental Radioactivity* 90, 151-162, 2006.
- RIHS, S. e CONDOMINES, M. An improved method for Ra isotope (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra) measurements by gamma spectrometry in natural waters: application to CO_2 -rich thermal waters from the French Massif Central. *Chemical Geology*, n. 182, p. 409–42, 2002.
- ROCHA, L. D.; COSTA, G. M.; GEHLEN, G.; DROSTE, A.; SCHMITT, J. L. Morphometric differences of *Microgramma squamulosa* (Kaulf.) de la Sota (Polypodiaceae) leaves in environments with distinct atmospheric air quality. *An. Acad. Bras. Ciênc.*, v. 86 n. 3, 2014.
- ROVERI, C. D. *Petrologia aplicada da formação Corumbataí (região de Rio Claro - SP) e produtos cerâmicos*. 2010. 200 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2010.
- SAAD S. *Aspectos da mineralização uranífera de Figueira (PR)*. Rio de Janeiro: Comissão Nacional de Energia Nuclear, Boletim nº 8, 1974. 11 p.

- SAIKI, M.; ALVES, E. R.; MARCELLI, M. P. Analysis of lichen species for atmospheric pollution biomonitoring in the Santo André Municipality. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 273, n. 3, p. 543-547, 2007.
- SAMPAIO, A. V. e NORTHFLEET, A. Estratigrafia e correlação das bacias sedimentares brasileiras. In: *XXVII Congresso Brasileiro de Geologia*, São Paulo, 1973, v. 3, p. 189.
- SÁNCHEZ, L. E. *Efeitos e impactos ambientais associados a projetos de mineração*. In: *Controle ambiental da mineração*, Série Didática n. 15. São Paulo: CETESB, 1992. p. 1-30.
- SANTOS, P. L.; GOUVEA, R. C.; DUTRA, I. R. Lead-210 in vegetables and soils from an area of high natural radioactivity in Brazil. *Sci Total Environ.*, v. 138, p. 37-46, 1993.
- SANTOS, E. E.; LAURIA, D. C.; AMARAL, E. C. S.; ROCHEDO, E. R. Daily ingestion of ²³²Th, ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²²⁸Ra and ²¹⁰Pb in vegetables by inhabitants of Rio de Janeiro City. *J. Environ. Radioactivity*, v. 62, p. 75-86, 2002
- SCHNEIDER, R. L.; MUHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R. A.; DAEMON, R. A.; NOGUEIRA, A. A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: *XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia*, Porto Alegre, v.1, p.41-65, 1974.
- SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS DO PARANÁ (SEMA). *Bacias Hidrográficas do Paraná*. Curitiba, Governo do Estado do Paraná, 2010. 138 p.
- SERT, E.; UGUR, A.; ÖZDEN, B.; SAÇ, M. M.; CAMGÖZ, B. C. Biomonitoring of ²¹⁰Po and ²¹⁰Pb using lichens and mosses around coal-fired power plants in Western Turkey. *Journal of Environ. Radioactivity*, v. 102, p. 535-542, 2011.
- SHEPPARD, S.C.; SHEPPARD, M.I.; ILIN, M.; THOMPSON, P. Soil-to-plant transfers of uranium series radionuclides in natural and contaminated settings. *Radioprot.*, v. 40, p. S253-S259, 2005.
- SHTANGEEVA, I.; LIN, X.; TUEHLER, A.; RUDNEVA, E.; SURIN, V.; HENKELMANN, R. Thorium and uranium uptake and bioaccumulation by wheat-grass and plantain. *For. Snow Landsc. Res.*, v. 80, n. 2, p. 181-190, 2006.
- SHUQAIR, M. S. S. *Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das minas de carvão de Figueira no Estado do Paraná*. 2002. 117 fl. Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Espaciais e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- SILVA, L. F. O.; WOLLENSCHLAGER, M.; OLIVEIRA, M. L. S. A preliminary study of coal mining drainage and environmental health in the Santa Catarina region, Brazil. *Environ. Geochem. Health*, v. 33, p. 55-65, 2011.
- SILVA, L.F.O.; VALLEJUELO, S.F.O.; MARTINEZ-ARKARAZO. I.; CASTRO, K.; OLIVEIRA, M.L.S.; SAMPAIO, C.H.; BRUM, I.A.S.; LEÃO, F.B.; TAFFAREL, S.R.; MADARIAGA, J.M. Study of environmental pollution and mineralogical characterization of sediment rivers from Brazilian coal mining acid drainage. *Science of the Total Environment*, v. 447, p. 169-178, 2013.
- SIMONA, R.; ANDREAS, B.; STEFAN, P. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes. *Geochim Cosmochim Acta*, v. 68, p. 1185-97, 2004.

- SKEPPSTRÖM, K. e OLOFSSON, B. Uranium and radon in groundwater: an overview of the problem. *European Water*, v. 17/18, p. 51-62, 2007.
- SLOOF, J. E. e WOLTERBEEK, B. T. Lichens as Biomonitors for Radiocaesium Following the Chernobyl Accident. *J. Environ. Radioactivity*, v. 16, p. 229-242, 1992.
- ST. CLAIR, S.B., CLAIR, L.L., WEBER, D.J., MANGELSON, N.F., EGGETT, D.L. Element accumulation patterns in foliose and fruticose lichens from rock and bark substrates in Arizona. *Bryologist*, 105 (3) (2002), pp. 415–421.
- STAVEN, L. H.; NAPIER, B. A.; RHOADS, K.; STENGEL, D. L. *A Compendium of Transfer Factors for Agricultural and Animal Products* (PNNL-13421). United State Nuclear Regulatory Commission, Washington, 2003. 32 p.
- STEINNES, E. e NJASTAD, O. Use of mosses and lichens for regional mapping of ¹³⁷Cs fallout from the Chernobyl Accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 21, p. 65–73, 1993.
- STEINNES, E. A critical evaluation of the use of naturally growing moss to monitor the deposition of atmospheric metals. *Science of the Total Environment*, v. 160, p. 243–249, 1995.
- TOMMASI, E. Geologia do flanco sudeste da Bacia do Paraná – Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. In: *XXVII Congresso Brasileiro de Geologia*, Aracaju, 1973, v. 3, p. 179-188.
- TSIKRITZIS, L. I.; GANATSIOS, S. S.; DULIU, O. G.; SAWIDIS, T. S. Natural and Artificial Radionuclides Distribution in Some Lichens, Mosses, and Trees in the Vicinity of Lignite Power Plants from West Macedonia, Greece. *Journal of Trace and Microprobe Techniques* v. 21, n. 3, p. 543–554, 2003
- UGUR, A.; ÖZDEN, B.; SAÇ, M. M.; YENER, G.; ALTINBAS, Ü.; KURUCU, Y.; BOLCA, M. Lichens and mosses for correlation between trace elements and ²¹⁰Po in the areas near coal-fired power plant at Yataan, Turkey. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 259, n. 1, p. 87-92, 2004.
- UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATIONS (UNSCEAR). *Sources and effects of ionizing radiations*. V. 1. New York: UNSCEAR, 2010. Disponível em: < <http://www.unscear.org> >. Acesso em 15 de fevereiro de 2015.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Office of Solid Waste. Human health and environmental damages from mining and mineral processing wastes*. 1995. Disponível em: < <http://www.epa.gov> >. Acesso em 15 de fevereiro de 2015.
- VAN DER WAT e L. FORBES, P.B.C. Lichens as biomonitors for organic air pollutants. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 64, p. 165–172, 2015.
- VANDENHOVE, H.; OLYSLAEGERS, G.; SANZHAROVA, N.; SHUBINA, O.; REED, E.; SHANG, Z.; VELASCO, H. Proposal for new best estimates of the soil-to-plant transfer factor of U, Th, Ra, Pb and Po. *J. Environ. Radioactivity*, v. 100, p. 721–732, 2009.
- VASCONCELLOS, L. M. H.; AMARAL, E. C. S.; VIANNA, M. E.; FRANCA, E. P. Uptake of ²²⁶Ra and ²¹⁰Pb by food crops cultivated in a region of high natural radioactivity in Brazil. *Journal of Environ. Radioactivity*. v. 5, p. 287-302, 1987.

- VEIGA, L. H. S.; AMARAL, E. C. S.; FERNANDES, H. M. Human health risk screening of radioactive and nonradioactive contaminants due to uranium industry operation. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 39, p. 69-85, 1988.
- VEIGA, L. H. S.; MELO, V.; KOIFMAN, S.; AMARAL, E. C. S. High radon exposure in a Brazilian underground coal mine. *J. Radiol. Prot.*, v. 24, p. 295–305, 2004.
- VEIGA, L. H. S.; L. H. S.; AMARAL, E. C. S.; COLIN, D.; KOIFMAN, S. A retrospective mortality study of workers exposed to radon in a Brazilian underground coal mine. *Radiat Environ Biophys*, v. 45, p. 125–134, 2006.
- VERGOTTI, M. *Uso do ^{210}Pb no estudo da deposição de mercúrio em lagos da bacia do rio Madeira (RO)*. 2008. 126 fl. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente). Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2008.
- VIEIRA, A. J. Geologia do centro e nordeste do Paraná e centro-sul de São Paulo. In: *XXVII Congresso Brasileiro de Geologia*, São Paulo, 1973, v. 3, p. 259 – 277.
- VILLAROUÇO, F. M. O.; FREIRA, E. V. C.; PEREIRA, E. C. G.; PÉREZ, R. E. U. Análise do líquen *Cladonia verticillares* (Raddi) Fr., em condições de laboratório sob efeito do estireno e ciclohexano. *Interciência*, v. 32, n. 4, p. 242-246, 2007.
- VODYANITSKII, Y. N. Chemical Aspects of Uranium Behavior in Soils: A Review. *Eurasian Soil Science*, v. 44, n. 8, p. 862–873, 2011.
- VOGEL, A. I. *Química Analítica Qualitativa*, 5 ed. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981. 665 p.
- WEST, J. M.; MCKINLEY, I. G.; VIALTA, A. The Influence of Microbial Activity on the Movement of Uranium at Osamu Utsumi Mine, Poços De Caldas, Brazil. *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.*, v. 12, p.771-777, 1989.
- WOLKERSDORFER, C. *Water Management at Abandoned Flooded Underground Mines*. 465 p. Springer, 2008.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Department of Protection of the Human Environment. Depleted uranium: sources, exposure and health effects*. Geneve: WHO, 2001. Disponível em: <http://www.who.int/ionizing_radiation/pub_meet/en/DU_Eng.pdf>. Acesso em: 05 de fevereiro de 2015.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Guidelines for drinking-water quality: first addendum to third edition - Recommendations*. V. 1. 3 ed. Geneve: WHO, 2006. 515 p. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf>. Acesso em: 05 de fevereiro de 2015.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Guidelines for Drinking Water Quality*, 4th ed. Geneve: WHO, 2011. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/>. Acesso em: 05 de fevereiro de 2015.
- ZACHARIAS, A. A. e ASSINE, M. L. Modelo de preenchimento de vales incisos por associações de fácies estuarinas, Formação Rio Bonito no Norte do Estado do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 35, n. 4, p. 573-583, 2005.

- ZIELINSKI, R. A. e MEIER, A. L. The association of uranium with organic matter in Holocene peat: an experimental leaching study. *Applied Geochemistry*, v. 3, p. 631-634, 1988.
- ZOBELL, C. E. Studies on redox potential of marine sediments. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, v. 30, p. 477-513, 1946.

ANEXO 1

Tabela 1 - Coeficientes de correlação de Pearson para os parâmetros investigados nas amostras de água subterrânea em Agosto/2013.

	T (°C)	pH	OD	DQO	CE	SS	Eh	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	SiO ₂	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁺	²²² Rn	²²⁶ Ra	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁴ U/ ²³⁸ U
T (°C)	1,00	0,65	-0,96	-0,23	0,82	-0,13	-0,37	0,97	0,63	0,94	0,97	-0,19	-0,12	0,02	-0,19	-0,28	0,35	0,96	0,61	-0,04	-0,44	-0,32	0,20	-0,06	0,01	0,09
pH	0,65	1,00	-0,62	-0,16	0,16	-0,26	-0,65	0,70	0,28	0,73	0,75	-0,57	-0,54	-0,53	-0,55	-0,07	-0,23	0,76	0,04	-0,53	0,12	0,38	0,56	-0,23	-0,16	0,75
OD	-0,96	-0,62	1,00	0,05	-0,73	0,04	0,29	-0,98	-0,76	-0,96	-0,98	0,24	0,20	0,03	0,21	0,27	-0,20	-0,98	-0,59	0,14	0,46	0,41	-0,23	0,05	-0,02	-0,01
DQO	-0,23	-0,16	0,05	1,00	-0,33	0,06	0,44	-0,12	-0,05	-0,13	-0,11	0,16	-0,04	-0,33	-0,02	0,76	-0,55	-0,12	-0,16	-0,42	0,48	-0,42	0,41	-0,01	-0,02	-0,36
CE	0,82	0,16	-0,73	-0,33	1,00	-0,23	-0,07	0,70	0,56	0,68	0,68	0,15	0,27	0,42	0,01	-0,31	0,64	0,67	0,63	0,37	-0,61	-0,53	-0,10	-0,10	-0,04	-0,29
SS	-0,13	-0,26	0,04	0,06	-0,23	1,00	0,16	-0,04	-0,08	-0,19	-0,14	0,03	-0,07	-0,01	0,67	-0,25	0,16	-0,14	0,41	0,06	-0,29	-0,34	-0,56	0,88	0,82	-0,37
Eh	-0,37	-0,65	0,29	0,44	-0,07	0,16	1,00	-0,31	0,09	-0,29	-0,39	-0,04	-0,12	-0,14	0,00	0,15	-0,28	-0,43	-0,33	-0,19	-0,21	-0,53	-0,52	0,37	0,40	-0,66
Na ⁺	0,97	0,70	-0,98	-0,12	0,70	-0,04	-0,31	1,00	0,71	0,98	0,99	-0,35	-0,31	-0,15	-0,27	-0,29	0,16	0,99	0,53	-0,23	-0,44	-0,32	0,20	0,01	0,09	0,13
K ⁺	0,63	0,28	-0,76	-0,05	0,56	-0,08	0,09	0,71	1,00	0,78	0,71	-0,43	-0,35	0,05	-0,43	-0,53	-0,05	0,70	0,23	-0,17	-0,72	-0,37	-0,05	-0,13	-0,07	-0,13
Ca ²⁺	0,94	0,73	-0,96	-0,13	0,68	-0,19	-0,29	0,98	0,78	1,00	0,98	-0,44	-0,38	-0,18	-0,44	-0,31	0,05	0,98	0,38	-0,29	-0,44	-0,23	0,25	-0,13	-0,04	0,20
Mg ²⁺	0,97	0,75	-0,98	-0,11	0,68	-0,14	-0,39	0,99	0,71	0,98	1,00	-0,32	-0,27	-0,12	-0,33	-0,25	0,14	1,00	0,50	-0,21	-0,37	-0,25	0,32	-0,13	-0,05	0,19
Fe ²⁺	-0,19	-0,57	0,24	0,16	0,15	0,03	-0,04	-0,35	-0,43	-0,44	-0,32	1,00	0,97	0,74	0,74	0,41	0,62	-0,32	0,47	0,79	0,23	-0,38	0,08	-0,13	-0,22	-0,56
Fe ³⁺	-0,12	-0,54	0,20	-0,04	0,27	-0,07	-0,12	-0,31	-0,35	-0,38	-0,27	0,97	1,00	0,85	0,68	0,24	0,72	-0,27	0,49	0,90	0,11	-0,30	0,03	-0,22	-0,30	-0,50
Ba ²⁺	0,02	-0,53	0,03	-0,33	0,42	-0,01	-0,14	-0,15	0,05	-0,18	-0,12	0,74	0,85	1,00	0,56	-0,26	0,79	-0,12	0,54	0,96	-0,34	-0,29	-0,20	-0,22	-0,30	-0,50
Al ³⁺	-0,19	-0,55	0,21	-0,02	0,01	0,67	0,00	-0,27	-0,43	-0,44	-0,33	0,74	0,68	0,56	1,00	0,05	0,66	-0,33	0,64	0,68	-0,06	-0,41	-0,38	0,51	0,41	-0,58
SiO ₂	-0,28	-0,07	0,27	0,76	-0,31	-0,25	0,15	-0,29	-0,53	-0,31	-0,25	0,41	0,24	-0,26	0,05	1,00	-0,31	-0,26	-0,21	-0,21	0,84	-0,10	0,59	-0,21	-0,23	-0,09
Cl ⁻	0,35	-0,23	-0,20	-0,55	0,64	0,16	-0,28	0,16	-0,05	0,05	0,14	0,62	0,72	0,79	0,66	-0,31	1,00	0,14	0,78	0,88	-0,41	-0,32	-0,32	0,13	0,09	-0,36
HCO ₃ ⁻	0,96	0,76	-0,98	-0,12	0,67	-0,14	-0,43	0,99	0,70	0,98	1,00	-0,32	-0,27	-0,12	-0,33	-0,26	0,14	1,00	0,50	-0,21	-0,36	-0,22	0,33	-0,14	-0,06	0,22
SO ₄ ²⁻	0,61	0,04	-0,59	-0,16	0,63	0,41	-0,33	0,53	0,23	0,38	0,50	0,47	0,49	0,54	0,64	-0,21	0,78	0,50	1,00	0,56	-0,40	-0,58	-0,09	0,27	0,23	-0,41
NO ₃ ⁻	-0,04	-0,53	0,14	-0,42	0,37	0,06	-0,19	-0,23	-0,17	-0,29	-0,21	0,79	0,90	0,96	0,68	-0,21	0,88	-0,21	0,56	1,00	-0,25	-0,21	-0,27	-0,09	-0,17	-0,44
PO ₄ ³⁺	-0,44	0,12	0,46	0,48	-0,61	-0,29	-0,21	-0,44	-0,72	-0,44	-0,37	0,23	0,11	-0,34	-0,06	0,84	-0,41	-0,36	-0,40	-0,25	1,00	0,42	0,68	-0,33	-0,36	0,36
²²² Rn	-0,32	0,38	0,41	-0,42	-0,53	-0,34	-0,53	-0,32	-0,37	-0,23	-0,25	-0,38	-0,30	-0,29	-0,41	-0,10	-0,32	-0,22	-0,58	-0,21	0,42	1,00	0,27	-0,36	-0,37	0,89
²²⁶ Ra	0,20	0,56	-0,23	0,41	-0,10	-0,56	-0,52	0,20	-0,05	0,25	0,32	0,08	0,03	-0,20	-0,38	0,59	-0,32	0,33	-0,09	-0,27	0,68	0,27	1,00	-0,71	-0,70	0,45
²³⁸ U	-0,06	-0,23	0,05	-0,01	-0,10	0,88	0,37	0,01	-0,13	-0,13	-0,13	-0,13	-0,22	-0,22	0,51	-0,21	0,13	-0,14	0,27	-0,09	-0,33	-0,36	-0,71	1,00	0,99	-0,35
²³⁴ U	0,01	-0,16	-0,02	-0,02	-0,04	0,82	0,40	0,09	-0,07	-0,04	-0,05	-0,22	-0,30	-0,30	0,41	-0,23	0,09	-0,06	0,23	-0,17	-0,36	-0,37	-0,70	0,99	1,00	-0,31
²³⁴ U/ ²³⁸ U	0,09	0,75	-0,01	-0,36	-0,29	-0,37	-0,66	0,13	-0,13	0,20	0,19	-0,56	-0,50	-0,50	-0,58	-0,09	-0,36	0,22	-0,41	-0,44	0,36	0,89	0,45	-0,35	-0,31	1,00

Valores em negrito correspondem às correlações significativas com nível de significância alfa 0,05.

Tabela 2 - Coeficientes de correlação de Pearson para os parâmetros investigados nas amostras de água subterrânea em Fevereiro/2014.

	T (°C)	pH	OD	DQO	CE	SS	Eh	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	SiO ₂	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁺	²²² Rn	²²⁶ Ra	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁴ U/ ²³⁸ U
T (°C)	1,00	0,38	0,46	0,20	-0,41	-0,70	-0,07	0,45	-0,07	-0,28	-0,46	-0,17	-0,18	-0,25	-0,17	-0,29	0,05	0,47	0,05	-0,27	-0,40	0,62	-0,06	-0,21	-0,19	-0,66
pH	0,38	1,00	0,48	0,00	-0,45	-0,64	-0,71	0,59	0,54	-0,37	-0,83	-0,82	-0,83	-0,25	-0,81	-0,92	-0,88	0,72	-0,44	-0,25	0,52	0,05	-0,35	-0,87	-0,85	0,32
OD	0,46	0,48	1,00	-0,36	-0,76	-0,41	-0,08	-0,06	-0,47	-0,76	-0,85	-0,35	-0,47	-0,69	-0,30	-0,29	-0,42	0,05	-0,37	-0,67	-0,40	0,65	-0,90	-0,48	-0,45	0,15
DQO	0,20	0,00	-0,36	1,00	-0,29	-0,62	0,44	0,79	0,45	-0,23	0,05	0,49	0,53	-0,30	0,48	0,21	0,04	0,68	0,87	-0,34	0,05	-0,59	0,35	0,47	0,50	-0,08
CE	-0,41	-0,45	-0,76	-0,29	1,00	0,76	-0,27	-0,42	0,18	0,99	0,83	-0,02	0,09	0,97	-0,07	0,09	0,47	-0,45	-0,23	0,97	0,32	-0,14	0,77	0,14	0,09	-0,30
SS	-0,70	-0,64	-0,41	-0,62	0,76	1,00	0,00	-0,87	-0,33	0,66	0,71	0,13	0,16	0,63	0,12	0,37	0,45	-0,88	-0,33	0,66	0,02	0,00	0,25	0,22	0,18	0,04
Eh	-0,07	-0,71	-0,08	0,44	-0,27	0,00	1,00	-0,12	-0,54	-0,32	0,31	0,96	0,91	-0,45	0,97	0,92	0,59	-0,26	0,81	-0,46	-0,71	-0,12	-0,05	0,90	0,92	-0,14
Na ⁺	0,45	0,59	-0,06	0,79	-0,42	-0,87	-0,12	1,00	0,72	-0,30	-0,40	-0,13	-0,09	-0,29	-0,14	-0,42	-0,44	0,99	0,41	-0,32	0,36	-0,39	0,17	-0,15	-0,13	0,01
K ⁺	-0,07	0,54	-0,47	0,45	0,18	-0,33	-0,54	0,72	1,00	0,26	-0,05	-0,41	-0,31	0,30	-0,44	-0,60	-0,51	0,74	0,02	0,28	0,88	-0,64	0,47	-0,34	-0,35	0,23
Ca ²⁺	-0,28	-0,37	-0,76	-0,23	0,99	0,66	-0,32	-0,30	0,26	1,00	0,79	-0,07	0,05	0,99	-0,12	0,00	0,46	-0,33	-0,22	0,99	0,34	-0,10	0,83	0,09	0,04	-0,39
Mg ²⁺	-0,46	-0,83	-0,85	0,05	0,83	0,71	0,31	-0,40	-0,05	0,79	1,00	0,54	0,63	0,70	0,50	0,60	0,77	-0,52	0,29	0,69	-0,02	-0,29	0,77	0,67	0,63	-0,34
Fe ²⁺	-0,17	-0,82	-0,35	0,49	-0,02	0,13	0,96	-0,13	-0,41	-0,07	0,54	1,00	0,99	-0,21	1,00	0,96	0,70	-0,29	0,85	-0,23	-0,58	-0,26	0,21	0,99	0,99	-0,21
Fe ³⁺	-0,18	-0,83	-0,47	0,53	0,09	0,16	0,91	-0,09	-0,31	0,05	0,63	0,99	1,00	-0,08	0,98	0,93	0,74	-0,26	0,86	-0,11	-0,51	-0,31	0,35	1,00	1,00	-0,27
Ba ²⁺	-0,25	-0,25	-0,69	-0,30	0,97	0,63	-0,45	-0,29	0,30	0,99	0,70	-0,21	-0,08	1,00	-0,26	-0,12	0,36	-0,29	-0,34	1,00	0,41	-0,06	0,78	-0,04	-0,09	-0,36
Al ³⁺	-0,17	-0,81	-0,30	0,48	-0,07	0,12	0,97	-0,14	-0,44	-0,12	0,50	1,00	0,98	-0,26	1,00	0,96	0,68	-0,29	0,84	-0,27	-0,61	-0,23	0,15	0,98	0,98	-0,18
SiO ₂	-0,29	-0,92	-0,29	0,21	0,09	0,37	0,92	-0,42	-0,60	0,00	0,60	0,96	0,93	-0,12	0,96	1,00	0,77	-0,56	0,66	-0,13	-0,65	-0,11	0,12	0,95	0,95	-0,19
Cl ⁻	0,05	-0,88	-0,42	0,04	0,47	0,45	0,59	-0,44	-0,51	0,46	0,77	0,70	0,74	0,36	0,68	0,77	1,00	-0,56	0,41	0,34	-0,63	0,23	0,51	0,77	0,75	-0,72
HCO ₃ ⁻	0,47	0,72	0,05	0,68	-0,45	-0,88	-0,26	0,99	0,74	-0,33	-0,52	-0,29	-0,26	-0,29	-0,29	-0,56	-0,56	1,00	0,26	-0,33	0,42	-0,32	0,08	-0,32	-0,29	0,07
SO ₄ ²⁻	0,05	-0,44	-0,37	0,87	-0,23	-0,33	0,81	0,41	0,02	-0,22	0,29	0,85	0,86	-0,34	0,84	0,66	0,41	0,26	1,00	-0,37	-0,33	-0,46	0,29	0,83	0,85	-0,17
NO ₃ ⁻	-0,27	-0,25	-0,67	-0,34	0,97	0,66	-0,46	-0,32	0,28	0,99	0,69	-0,23	-0,11	1,00	-0,27	-0,13	0,34	-0,33	-0,37	1,00	0,41	-0,04	0,75	-0,07	-0,12	-0,33
PO ₄ ³⁺	-0,40	0,52	-0,40	0,05	0,32	0,02	-0,71	0,36	0,88	0,34	-0,02	-0,58	-0,51	0,41	-0,61	-0,65	-0,63	0,42	-0,33	0,41	1,00	-0,61	0,29	-0,51	-0,53	0,50
²²² Rn	0,62	0,05	0,65	-0,59	-0,14	0,00	-0,12	-0,39	-0,64	-0,10	-0,29	-0,26	-0,31	-0,06	-0,23	-0,11	0,23	-0,32	-0,46	-0,04	-0,61	1,00	-0,35	-0,28	-0,29	-0,55
²²⁶ Ra	-0,06	-0,35	-0,90	0,35	0,77	0,25	-0,05	0,17	0,47	0,83	0,77	0,21	0,35	0,78	0,15	0,12	0,51	0,08	0,29	0,75	0,29	-0,35	1,00	0,36	0,32	-0,51
²³⁸ U	-0,21	-0,87	-0,48	0,47	0,14	0,22	0,90	-0,15	-0,34	0,09	0,67	0,99	1,00	-0,04	0,98	0,95	0,77	-0,32	0,83	-0,07	-0,51	-0,28	0,36	1,00	1,00	-0,28
²³⁴ U	-0,19	-0,85	-0,45	0,50	0,09	0,18	0,92	-0,13	-0,35	0,04	0,63	0,99	1,00	-0,09	0,98	0,95	0,75	-0,29	0,85	-0,12	-0,53	-0,29	0,32	1,00	1,00	-0,26
²³⁴ U/ ²³⁸ U	-0,66	0,32	0,15	-0,08	-0,30	0,04	-0,14	0,01	0,23	-0,39	-0,34	-0,21	-0,27	-0,36	-0,18	-0,19	-0,72	0,07	-0,17	-0,33	0,50	-0,55	-0,51	-0,28	-0,26	1,00

Valores em negrito correspondem às correlações significativas com nível de significância alfa 0,05.

ANEXO 2

Tabela 1 - Correlação de Pearson para os parâmetros investigados nos rejeitos coletados em Agosto de 2013.

	% areia	silte %	argila %	pH (água)	pH(KCl)	CE (mS/cm)	Eh	CTC	C(%)	C K	C U	C Th
% areia	1,00	-0,97	0,71	0,82	0,51	-0,32	0,63	-0,62	0,36	0,10	0,28	0,75
silte %	-0,97	1,00	-0,87	-0,79	-0,32	0,31	-0,69	0,50	-0,39	-0,17	-0,33	-0,71
argila %	0,71	-0,87	1,00	0,60	-0,10	-0,25	0,67	-0,17	0,38	0,28	0,36	0,48
pH (água)	0,82	-0,79	0,60	1,00	0,56	-0,73	0,24	-0,54	-0,15	0,27	0,28	0,46
pH(KCl)	0,51	-0,32	-0,10	0,56	1,00	-0,53	-0,17	-0,91	0,08	-0,20	0,00	0,12
CE (mS/cm)	-0,32	0,31	-0,25	-0,73	-0,53	1,00	0,43	0,44	0,31	0,07	0,15	0,08
Eh	0,63	-0,69	0,67	0,24	-0,17	0,43	1,00	-0,09	0,48	0,43	0,59	0,63
CTC	-0,62	0,50	-0,17	-0,54	-0,91	0,44	-0,09	1,00	-0,40	0,10	-0,21	-0,10
C(%)	0,36	-0,39	0,38	-0,15	0,08	0,31	0,48	-0,40	1,00	-0,37	-0,01	0,24
C K	0,10	-0,17	0,28	0,27	-0,20	0,07	0,43	0,10	-0,37	1,00	0,91	-0,14
C U	0,28	-0,33	0,36	0,28	0,00	0,15	0,59	-0,21	-0,01	0,91	1,00	-0,09
C Th	0,75	-0,71	0,48	0,46	0,12	0,08	0,63	-0,10	0,24	-0,14	-0,09	1,00

Valores em negrito correspondem às correlações significativas com nível de significância alfa 0,05.

Tabela 2 - Correlação de Pearson para os parâmetros investigados nos solos coletados em Agosto de 2013.

	% areia	silte %	argila %	pH (água)	pH(KCl)	CE (mS/cm)	Eh	CTC	C(%)	C K	C U	C Th
% areia	1,00	-0,93	0,43	-0,66	-0,56	0,68	0,63	-0,67	0,37	0,82	0,97	-0,13
silte %	-0,93	1,00	-0,73	0,79	0,70	-0,85	-0,80	0,84	-0,02	-0,89	-0,99	-0,06
argila %	0,43	-0,73	1,00	-0,73	-0,68	0,84	0,80	-0,84	-0,65	0,66	0,63	0,40
pH (água)	-0,66	0,79	-0,73	1,00	0,99	-0,60	-0,96	0,97	0,29	-0,50	-0,74	0,03
pH(KCl)	-0,56	0,70	-0,68	0,99	1,00	-0,51	-0,94	0,94	0,34	-0,37	-0,64	0,09
CE (mS/cm)	0,68	-0,85	0,84	-0,60	-0,51	1,00	0,75	-0,71	-0,29	0,87	0,83	0,05
Eh	0,63	-0,80	0,80	-0,96	-0,94	0,75	1,00	-0,96	-0,40	0,55	0,76	-0,14
CTC	-0,67	0,84	-0,84	0,97	0,94	-0,71	-0,96	1,00	0,37	-0,57	-0,78	-0,09
C(%)	0,37	-0,02	-0,65	0,29	0,34	-0,29	-0,40	0,37	1,00	0,07	0,14	-0,34
C K	0,82	-0,89	0,66	-0,50	-0,37	0,87	0,55	-0,57	0,07	1,00	0,89	0,17
C U	0,97	-0,99	0,63	-0,74	-0,64	0,83	0,76	-0,78	0,14	0,89	1,00	-0,05
C Th	-0,13	-0,06	0,40	0,03	0,09	0,05	-0,14	-0,09	-0,34	0,17	-0,05	1,00

Valores em negrito correspondem às correlações significativas com nível de significância alfa 0,05.

Tabela 3 - Correlação de Pearson para os parâmetros investigados nos sedimentos coletados em Agosto de 2013.

	% areia	silte %	argila %	pH (água)	pH(KCl)	CE (mS/cm)	Eh	CTC	C(%)	C K	C U	C Th
% areia	1,00	-0,99	-0,28	-0,71	-0,79	0,82	0,90	-0,89	-0,93	-0,05	-0,47	-0,72
silte %	-0,99	1,00	0,15	0,67	0,79	-0,76	-0,95	0,88	0,97	-0,07	0,35	0,73
argila %	-0,28	0,15	1,00	0,44	0,21	-0,66	0,17	0,24	-0,03	0,85	0,97	0,08
pH (água)	-0,71	0,67	0,44	1,00	0,96	-0,92	-0,56	0,33	0,47	0,57	0,49	0,03
pH(KCl)	-0,79	0,79	0,21	0,96	1,00	-0,86	-0,75	0,43	0,64	0,32	0,30	0,16
CE (mS/cm)	0,82	-0,76	-0,66	-0,92	-0,86	1,00	0,56	-0,57	-0,57	-0,60	-0,75	-0,30
Eh	0,90	-0,95	0,17	-0,56	-0,75	0,56	1,00	-0,78	-0,96	0,31	-0,04	-0,66
CTC	-0,89	0,88	0,24	0,33	0,43	-0,57	-0,78	1,00	0,92	-0,19	0,45	0,95
C(%)	-0,93	0,97	-0,03	0,47	0,64	-0,57	-0,96	0,92	1,00	-0,31	0,19	0,84
C K	-0,05	-0,07	0,85	0,57	0,32	-0,60	0,31	-0,19	-0,31	1,00	0,74	-0,41
C U	-0,47	0,35	0,97	0,49	0,30	-0,75	-0,04	0,45	0,19	0,74	1,00	0,29
C Th	-0,72	0,73	0,08	0,03	0,16	-0,30	-0,66	0,95	0,84	-0,41	0,29	1,00

Valores em negrito correspondem às correlações significativas com nível de significância alfa 0,05.

Tabela 4 - Correlação de Pearson para os parâmetros investigados nos rejeitos coletados em Fevereiro de 2014.

	% areia	silte %	argila %	pH (água)	pH(KCl)	CE (mS/cm)	Eh	CTC	C(%)	C K	C U	C Th
% areia	1,00	0,00	-0,73	0,30	0,13	0,03	-0,22	-0,83	0,13	0,65	0,36	0,51
silte %	0,00	1,00	-0,69	0,85	0,83	-0,28	-0,59	-0,31	0,04	-0,03	0,21	0,06
argila %	-0,73	-0,69	1,00	-0,80	-0,66	0,17	0,56	0,81	-0,12	-0,45	-0,40	-0,41
pH (água)	0,30	0,85	-0,80	1,00	0,78	-0,17	-0,83	-0,52	-0,24	-0,10	-0,02	0,05
pH(KCl)	0,13	0,83	-0,66	0,78	1,00	0,22	-0,44	-0,39	0,02	0,15	0,45	0,14
CE (mS/cm)	0,03	-0,28	0,17	-0,17	0,22	1,00	0,48	-0,22	0,31	0,00	0,40	-0,36
Eh	-0,22	-0,59	0,56	-0,83	-0,44	0,48	1,00	0,18	0,68	0,20	0,44	-0,22
CTC	-0,83	-0,31	0,81	-0,52	-0,39	-0,22	0,18	1,00	-0,43	-0,37	-0,44	-0,06
C(%)	0,13	0,04	-0,12	-0,24	0,02	0,31	0,68	-0,43	1,00	0,32	0,71	-0,21
C K	0,65	-0,03	-0,45	-0,10	0,15	0,00	0,20	-0,37	0,32	1,00	0,76	0,83
C U	0,36	0,21	-0,40	-0,02	0,45	0,40	0,44	-0,44	0,71	0,76	1,00	0,36
C Th	0,51	0,06	-0,41	0,05	0,14	-0,36	-0,22	-0,06	-0,21	0,83	0,36	1,00

Valores em negrito correspondem às correlações significativas com nível de significância alfa 0,05.

Tabela 5 - Correlação de Pearson para os parâmetros investigados nos solos coletados em Fevereiro de 2014.

	% areia	silte %	argila %	pH (água)	pH(KCl)	CE (mS/cm)	Eh	CTC	C(%)	C K	C U	C Th
% areia	1,00	-0,95	-0,26	0,14	0,19	-0,16	-0,07	-0,60	0,10	-0,37	-0,21	-0,70
silte %	-0,95	1,00	-0,07	0,10	0,04	0,03	-0,16	0,67	0,05	0,34	0,18	0,71
argila %	-0,26	-0,07	1,00	-0,72	-0,70	0,41	0,68	-0,16	-0,46	0,11	0,11	0,05
pH (água)	0,14	0,10	-0,72	1,00	0,98	-0,86	-0,83	0,14	0,09	-0,59	-0,65	0,23
pH(KCl)	0,19	0,04	-0,70	0,98	1,00	-0,92	-0,79	0,05	0,04	-0,68	-0,74	0,17
CE (mS/cm)	-0,16	0,03	0,41	-0,86	-0,92	1,00	0,59	0,03	0,18	0,86	0,93	-0,19
Eh	-0,07	-0,16	0,68	-0,83	-0,79	0,59	1,00	-0,17	-0,22	0,35	0,32	-0,06
CTC	-0,60	0,67	-0,16	0,14	0,05	0,03	-0,17	1,00	-0,19	0,40	0,20	0,82
C(%)	0,10	0,05	-0,46	0,09	0,04	0,18	-0,22	-0,19	1,00	0,22	0,37	-0,47
C K	-0,37	0,34	0,11	-0,59	-0,68	0,86	0,35	0,40	0,22	1,00	0,93	0,13
C U	-0,21	0,18	0,11	-0,65	-0,74	0,93	0,32	0,20	0,37	0,93	1,00	-0,15
C Th	-0,70	0,71	0,05	0,23	0,17	-0,19	-0,06	0,82	-0,47	0,13	-0,15	1,00

Valores em negrito correspondem às correlações significativas com nível de significância alfa 0,05.

Tabela 6 - Correlação de Pearson para os parâmetros investigados nos sedimentos coletados em Fevereiro de 2014.

	% areia	silte %	argila %	pH (água)	pH(KCl)	CE (mS/cm)	Eh	CTC	C(%)	C K	C U	C Th
% areia	1,00	-1,00	0,20	-0,84	-0,90	0,80	0,93	-0,97	-0,96	-0,85	0,15	0,13
silte %	-1,00	1,00	-0,29	0,80	0,87	-0,74	-0,89	0,96	0,97	0,89	-0,24	-0,22
argila %	0,20	-0,29	1,00	0,28	0,09	-0,43	-0,17	-0,10	-0,40	-0,63	1,00	0,98
pH (água)	-0,84	0,80	0,28	1,00	0,98	-0,93	-0,98	0,81	0,76	0,57	0,32	0,29
pH(KCl)	-0,90	0,87	0,09	0,98	1,00	-0,86	-0,97	0,83	0,86	0,71	0,13	0,10
CE (mS/cm)	0,80	-0,74	-0,43	-0,93	-0,86	1,00	0,95	-0,85	-0,62	-0,38	-0,48	-0,50
Eh	0,93	-0,89	-0,17	-0,98	-0,97	0,95	1,00	-0,92	-0,83	-0,64	-0,22	-0,22
CTC	-0,97	0,96	-0,10	0,81	0,83	-0,85	-0,92	1,00	0,87	0,74	-0,03	0,01
C(%)	-0,96	0,97	-0,40	0,76	0,86	-0,62	-0,83	0,87	1,00	0,96	-0,36	-0,36
C K	-0,85	0,89	-0,63	0,57	0,71	-0,38	-0,64	0,74	0,96	1,00	-0,60	-0,61
C U	0,15	-0,24	1,00	0,32	0,13	-0,48	-0,22	-0,03	-0,36	-0,60	1,00	0,99
C Th	0,13	-0,22	0,98	0,29	0,10	-0,50	-0,22	0,01	-0,36	-0,61	0,99	1,00

Valores em negrito correspondem às correlações significativas com nível de significância alfa 0,05.